WÄRME-STRAHLUNG

VON

MAX PLANCK

FÜNFTE AUFLAGE



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

VORLESUNGEN

ÜBER DIE

THEORIE DER WÄRMESTRAHLUNG

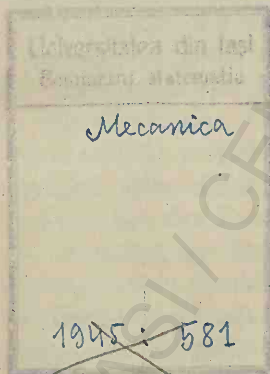
VON

DR. MAX PLANCK,
PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN



MIT 6 ABBILDUNGEN

FÜNFTE, ABERMALS UMGEARBEITETE AUFLAGE





1 9 2 3

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Vorwort zur ersten Auflage.

In dem vorliegenden Buche ist der Hauptinhalt der Vorlesungen wiedergegeben, welche ich im Wintersemester 1905/6 an der Berliner Universität gehalten habe. Ursprünglich war es nur meine Absicht gewesen, die Ergebnisse meiner eigenen, vor zehn Jahren begonnenen Untersuchungen über die Theorie der Wärmestrahlung in eine zusammenhängende Darstellung zu vereinigen; doch bald zeigte es sich als wünschenswert, auch die Grundlagen dieser Theorie, von den Kirchhoffschen Sätzen über das Emissions- und Absorptionsvermögen angefangen, mit in die Behandlung hineinzuziehen, und so machte ich den Versuch, ein Lehrbuch zu schreiben, welches zugleich auch zur Einführung in das Studium der gesamten Theorie der strahlenden Wärme auf einheitlicher thermodynamischer Grundlage zu dienen geeignet ist. Dementsprechend nimmt die Darstellung ihren Ausgang von den einfachen bekannten Erfahrungssätzen der Optik, um durch allmähliche Erweiterung und Hinzuziehung der Ergebnisse der Elektrodynamik und der Thermodynamik zu den Problemen der spektralen Energieverteilung und der Irreversibilität vorzudringen. Hierbei bin ich öfters, wo es mir sachliche oder didaktische Gründe nahelegten, von der sonst üblichen Art der Betrachtung abgewichen, so insbesondere bei der Ableitung der Kirchhoffschen Sätze, der Berechnung des Maxwellschen Strahlungsdrucks, der Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes und seiner Verallgemeinerung auf Strahlungen von beliebiger spektraler Energieverteilung. Die Resultate meiner eigenen Untersuchungen habe ich überall an den entsprechenden Stellen mit in die Darstellung hineingearbeitet.

Es liegt mir aber daran, auch an dieser Stelle noch besonders hervorzuheben, daß die hier entwickelte Theorie keineswegs den Anspruch erhebt, als vollkommen abgeschlossen zu

gelten, wenn sie auch, wie ich glaube, einen gangbaren Weg eröffnet, um die Vorgänge der Energiestrahlung von dem nämlichen Gesichtspunkt aus zu überblicken wie die der Molekularbewegungen.

München, Ostern 1906.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die neuere Entwicklung der physikalischen Forschung ist der in diesem Buche entworfenen speziellen Theorie, insbesondere der Hypothese des elementaren Wirkungsquantums, im großen und ganzen günstig gewesen. Vor allem hat sich meine Strahlungsformel bisher befriedigend bewährt, auch den sehr feinen systematischen Messungen gegenüber, welche im letzten Jahre in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg vorgenommen wurden. Noch direkter wohl wird der Grundgedanke der Quantenhypothese gestützt durch die von ihr gelieferten Werte für die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität. Als ich vor zwölf Jahren zum erstenmal den Betrag des elektrischen Elementarquantums zu $4{,}69 \cdot 10^{-10}$ el. st. berechnete, galt allgemein als zuverlässigster Wert dieser Größe die von J. J. Thomson aus seinen geistvollen Versuchen über die Kondensation des Wasserdampfes an Gasionen abgeleitete Zahl $6{,}5 \cdot 10^{-10}$, welche die meinige um 38 % übersteigt. Seitdem haben die durch die Arbeiten von E. Rutherford, E. Regener, J. Perrin, R. A. Millikan, The Svedberg u. a. in bewunderungswürdiger Weise verfeinerten Messungsmethoden ausnahmslos zugunsten der strahlungstheoretischen Zahl entschieden, welche zwischen die von Perrin und die von Millikan hineinfällt.

Zu den beiden genannten voneinander ganz unabhängigen Bestätigungen hat sich als weitere starke Stütze der Quantenhypothese das inzwischen von W. Nernst aufgestellte Wärmetheorem gesellt, welches mit aller Deutlichkeit darauf hinzuweisen scheint, daß nicht nur die Strahlungs-, sondern auch die molekularen Vorgänge sich nach gewissen elementaren

Quanten von bestimmter endlicher Größe abspielen. Denn sowohl die Quantenhypothese als auch das NERNSTsche Wärmetheorem lassen sich zurückführen auf den einen einfachen Satz, daß die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" (§ 120) eines physikalischen Zustandes eine bestimmte ganze Zahl ist, oder auch, was auf dasselbe hinausläuft, daß die Entropie des Zustandes einen ganz bestimmten, und zwar positiven Wert besitzt, der im Minimum Null wird, während dagegen nach der klassischen Thermodynamik die Entropie unbegrenzt, bis ins negativ Unendliche, abnehmen kann. Diesen Satz möchte ich einstweilen als den eigentlichen Kern der Quantenhypothese betrachten.

Trotz der befriedigenden Übereinstimmung der angeführten Resultate, sowohl untereinander als auch mit der Erfahrung, haben die Ideenverbindungen, aus denen sie hervorgegangen sind, wohl vielfaches Interesse, aber, soweit ich urteilen kann, noch wenig allgemeinere Anerkennung gefunden, was jedenfalls damit zusammenhängt, daß die Quantenhypothese bisher noch nicht zu einem befriedigenden Abschluß zu gelangen vermochte. Während viele Physiker sich gegenüber den von mir entwickelten Anschauungen aus konservativen Gründen ablehnend oder wenigstens zuwartend verhalten, haben einige Autoren sie von der entgegengesetzten Seite her als unzureichend angefochten und durch noch radikalere Annahmen ergänzen zu müssen geglaubt, wie die, daß jegliche strahlende Energie, auch die im leeren Raum frei fortschreitende, in unteilbaren Quanten oder Zellen auftrete. Da für die gedeihliche Entwicklung einer neuen Hypothese wohl nichts nachteiliger ist als eine Überschreitung ihrer Grenzen, so bin ich stets dafür eingetreten, den Anschluß der Quantenhypothese an die klassische Dynamik so eng als möglich zu gestalten, und die Schranken der letzteren erst da zu durchbrechen, wo die Tatsachen der Erfahrung keinen anderen Ausweg mehr übrig lassen. Diesen Standpunkt habe ich auch in der durch die neue Auflage veranlaßten Umarbeitung des vorliegenden Werkes festzuhalten versucht.

Der Hauptmangel der ursprünglichen Darstellung bestand darin, daß sie mit den klassischen elektrodynamischen Gesetzen der Emission und Absorption begann, während nachträglich sich herausstellte, daß, um den Messungen gerecht zu werden, die Annahme endlicher Energieelemente eingeführt werden muß,

welche mit den Grundlagen der klassischen Elektrodynamik im direkten Widerspruch steht. Zwar wird diese Inkonsequenz wesentlich gemildert durch den Umstand, daß es tatsächlich nur Mittelwerte der Energie sind, welche der klassischen Elektrodynamik entnommen werden, während für die statistische Berechnung die wirklichen Werte zur Benutzung kommen; indessen mußte die Darstellung im ganzen doch dem Leser das unbefriedigende Gefühl hinterlassen, daß nicht deutlich zu erkennen war, welche der im Anfang gemachten Annahmen endgültig beibehalten werden können, welche nicht.

Im Gegensatz dazu habe ich die neue Darstellung von vornherein so einzurichten gesucht, daß kein einziger der eingeführten Sätze an einer späteren Stelle eingeschränkt oder gar abgeändert werden muß. Dadurch ist wenigstens der Vorteil erreicht, daß die Theorie, soweit sie hier vorgetragen ist, keinen inneren Widerspruch aufweist, wenn ich auch keineswegs behaupten will, daß sie nicht noch in vielfacher Hinsicht verbesserungsfähig erscheint, und zwar sowohl nach ihrem inneren Aufbau als auch nach ihrer äußeren Durchführung. Auch die zahlreichen, zum Teil sehr wichtigen Anwendungen zu behandeln, welche die Quantenhypothese auf anderen Gebieten der Physik bereits gefunden hat, habe ich hier nicht als meine Aufgabe betrachtet, noch weniger, mich mit allen abweichenden Ansichten auseinanderzusetzen.

Wenn somit auch die neue Auflage dieses Buches nicht den Anspruch erheben darf, die Theorie der Wärmestrahlung zu einem allseitig befriedigenden Abschluß zu bringen, so wird dieser Mangel bei ihrer Beurteilung doch nicht als entscheidend ins Gewicht fallen. Denn wer seine Stellungnahme zur Quantenhypothese etwa davon abhängig machen wollte, ob die Bedeutung des Wirkungsquantums für die elementaren physikalischen Vorgänge nach allen Richtungen klargestellt ist, oder gar an einem einfachen dynamischen Modell versinnlicht werden kann, der verkennt, wie ich meine, den Charakter und die Bedeutung der Quantenhypothese. Ein wirklich neues Prinzip läßt sich eben nicht durch ein nach alten Gesetzen funktionierendes Modell wiedergeben. Und was die endgültige Formulierung der Hypothese betrifft, so darf man nicht vergessen, daß auch für die klassische Auffassung die Physik der Atome in Wirklichkeit

stets ein überaus dunkles unzugängliches Gebiet geblieben ist, in welches erst die Einführung des elementaren Wirkungsquantums einiges Licht zu bringen verspricht.

Daher folgt aus der Natur der Sache, daß es noch der mühsamen, experimentellen und theoretischen, Arbeit von Jahren und Jahrzehnten bedürfen wird, um auf dem neuen Terrain allmählich vorwärts zu kommen. Wer gegenwärtig der Quantenhypothese seine Kraft widmet, muß sich einstweilen mit dem Bewußtsein begnügen, daß der volle Erfolg der aufgewendeten Arbeit wahrscheinlich erst einer späteren Generation zugute kommen wird.

Berlin, November 1912.

Der Verfasser.

Vorwort zur vierten Auflage.

In dem seit Erscheinen der letzten Auflage verstrichenen Zeitraum hat die Quantentheorie eine in mehrfacher Beziehung bedeutungsvolle Entwicklung erfahren. Während ihre Anwendung auf die Thermodynamik materieller Körper, speziell auf die spezifische Wärme, durch A. Einstein, M. Born und Th. v. Kármán, P. Debye, auf die Nernstsche chemische Konstante durch O. Sackur, O. Stern, H. Tetrode, neue fruchtbare Resultate zeitigte, ist die Hypothese des elementaren Wirkungsquantums durch direkte Erfahrungstatsachen, wie namentlich durch die Messungen der Ionisierungs- bzw. Resonanzspannungen von J. Franck und G. Hertz im sichtbaren Spektrum, von D. L. Webster, E. Wagner u. a. im Röntgenspektrum, sowie durch die Untersuchungen über den Photoeffekt von R. A. Millikan auf eine Grundlage gestellt worden, die an Festigkeit kaum etwas zu wünschen übrig läßt. Auf der anderen Seite hat sich, dank den von A. Einstein und von N. Bohr mit dem größten Erfolg eingeführten spezielleren Vorstellungen, das Schwergewicht der Anwendungen der Quantentheorie von der Thermodynamik mehr nach der Elektronentheorie hin verschoben, und während früher

das Gebiet der stationären Temperaturstrahlung als die eigentliche Domäne der Wirkungsquanten anzusehen war, machen dieselben gegenwärtig weit darüber hinaus bis tief in die feinsten Einzelheiten der inneratomistischen Vorgänge ihren Einfluß geltend.

Aus diesem Grunde kann in dem vorliegenden Buch, wenn es seinen ursprünglichen Charakter bewahren und nicht zu einem unverhältnismäßig starken Umfang anschwellen soll, unmöglich auf die ganze Weiterentwicklung der Quantentheorie eingegangen werden, um so weniger, als auch der Theorie der Wärmestrahlung in der Zwischenzeit eine merklich verfeinerte Ausbildung zuteil geworden ist. Freilich von einer wirklich abschließenden Darstellung kann auch heute noch nicht die Rede sein. Stehen sich doch immer noch die beiden Anschauungen unvermittelt gegenüber, die sich dadurch unterscheiden, daß die eine für die Ausbreitung der Lichtenergie im leeren Raum eine „glatte“, die andere eine „fleckige“ Wellenfront voraussetzt. Um beiden Auffassungen Rechnung zu tragen, bleibt dem Theoretiker einstweilen nichts anderes übrig, als eine jede von ihnen gesondert weiterzubilden und dadurch den Boden für eine dereinstige experimentelle Entscheidung nach Möglichkeit vorzubereiten. Glücklicherweise gibt es weite Gebiete, sowohl bei der strahlenden als auch bei der Körperwärme, die von dem genannten Gegensatz nicht berührt werden; diesen habe ich in meiner Darstellung naturgemäß besondere Aufmerksamkeit zugewendet und daher u. a. auch die Ableitung der Debyeschen Zustandsgleichung fester Körper und der Nernstschen chemischen Konstanten mit aufgenommen.

Um trotz der eingeführten neuen Abschnitte die Seitenzahl nicht übermäßig zu vermehren, habe ich mich entschlossen, aus der alten Auflage alles einigermaßen Entbehrliche fortzulassen, so z. B. die Schilderung des auf das Wirkungsquantum, die Lichtgeschwindigkeit und die Gravitationskonstante gegründeten Systems natürlicher Maßeinheiten, sowie den ganzen Abschnitt über irreversible Strahlungsvorgänge. Es dürfte nicht schwer sein, denselben unter Beibehaltung des ganzen Gedankenganges auch der neuen Darstellung anzupassen.

Berlin-Grunewald, Januar 1921.

Der Verfasser.

Vorwort zur fünften Auflage.

Für die Herstellung der neuen Auflage habe ich mich auf einige wenige Änderungen, die, wie ich hoffe, Verbesserungen bedeuten, beschränkt. Die wesentlichste derselben besteht darin, daß ich der sog. zweiten Fassung der Quantentheorie, welche die quantenmäßig ausgezeichneten Zustände, wie die „stationären Zustände" von Bohr, nur als ideale Grenzfälle betrachtet, nur eine flüchtige Betrachtung gewidmet habe. Das geschah besonders mit Rücksicht auf die Ergebnisse der wichtigen Arbeiten von W. Gerlach und O. Stern, welche vor einem Jahre den direkten Beweis dafür erbrachten, daß, wenigstens in einem speziellen Falle, gerade diese Zustände in der Natur vorwiegend verwirklicht sind. Daß sie die einzig möglichen sind, wird man allerdings schon deshalb nicht schließen dürfen, weil der Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen stationären Zustand wohl keinesfalls als ein sprunghafter, zeitloser wird angenommen werden dürfen.

Berlin-Grunewald, April 1923.

Der Verfasser.

Inhalt.



Erster Abschnitt.

Grundtatsachen und Definitionen.

Erstes Kapitel. Allgemeines.

§ 1. Wärme kann sich in einem ruhenden Medium auf zwei gänzlich verschiedene Arten fortpflanzen: durch Leitung und durch Strahlung. Die Wärmeleitung ist bedingt durch die Temperatur des Mediums, in welchem sie stattfindet, speziell durch die Ungleichmäßigkeit der räumlichen Temperaturverteilung, welche gemessen wird durch die Größe des Temperaturgefälles oder Temperaturgradienten. In Gebieten, wo die Temperatur des Mediums sich nicht mit dem Orte ändert, verschwindet jede Spur von Wärmeleitung.

Die Wärmestrahlung dagegen ist an sich gänzlich unabhängig von der Temperatur des Mediums, durch welches sie hindurchgeht. So kann man durch eine Sammellinse von Eis hindurch, die sich auf der konstanten Temperatur von 0° C. befindet, Sonnenstrahlen in einen Brennpunkt konzentrieren und zur Entzündung eines leicht brennbaren Körpers benutzen. Im allgemeinen ist die Wärmestrahlung ein viel komplizierterer Vorgang als die Wärmeleitung, weil der Strahlungszustand in einem bestimmten Augenblick an einer bestimmten Stelle des Mediums sich nicht, wie der Wärmeleitungsstrom, durch einen einzigen Vektor, d. h. durch eine einzige gerichtete Größe, charakterisieren läßt. Vielmehr sind die Wärmestrahlen, welche in einem bestimmten Augenblick das Medium an einem bestimmten Punkte durchkreuzen, von vornherein gänzlich unabhängig voneinander, und man darf den Strahlungszustand nicht eher als vollkommen bekannt ansehen, als bis die Intensität der Strahlung nach jeder einzelnen der unendlich vielen von einem Punkte ausgehenden

Richtungen des Raumes gegeben ist. Dabei zählen zwei gerade entgegengesetzte Richtungen doppelt, weil die Strahlung nach der einen Seite ganz unabhängig ist von der nach der entgegengesetzten Seite.

§ 2. Ohne vorläufig auf eine speziellere Theorie der Wärmestrahlung einzugehen, werden wir stets von dem durch die mannigfaltigsten Erfahrungen bewährten Satze Gebrauch machen. daß die Wärmestrahlen, rein physikalisch betrachtet, nichts anderes sind als Lichtstrahlen von entsprechender Wellenlänge, und werden die Bezeichnung „Wärmestrahlung" ganz allgemein für alle diejenigen physikalischen Vorgänge gebrauchen, welche zur Klasse der Lichtstrahlen gehören. Jeder Lichtstrahl ist demnach zugleich auch ein Wärmestrahl. Auch werden wir gelegentlich zur Abkürzung von der „Farbe" eines Wärmestrahls sprechen, um seine Wellenlänge oder seine Schwingungsdauer zu kennzeichnen. Daher wenden wir auch alle aus der Optik bekannten Erfahrungssätze auf die Wärmestrahlung an, vor allem die der Fortpflanzung, der Spiegelung (Reflexion) und der Brechung (Refraktion). Nur die Erscheinungen der Beugung (Diffraktion), wenigstens soweit sie sich in Gebieten von größeren Dimensionen abspielen, wollen wir wegen ihres komplizierteren Charakters nicht berücksichtigen, und sind daher genötigt, von vornherein eine besondere Einschränkung hinsichtlich der von uns zu betrachtenden Räume zu machen. Es soll nämlich im folgenden überall die Voraussetzung gelten, daß die linearen Abmessungen aller betrachteten Räume und auch die Krümmungsradien aller betrachteten Oberflächen groß sind gegen die Wellenlängen der betrachteten Strahlen. Dann dürfen wir ohne merklichen Fehler von den Einflüssen der durch die Form der Grenzflächen bedingten Beugung ganz absehen und können überall die gewöhnlichen Gesetze der optischen Reflexion und Brechung zur Anwendung bringen. Hiermit führen wir also ein für allemal eine strenge Scheidung ein zwischen zwei Arten von Längen, die ganz getrennten Größenordnungen angehören: Körperdimensionen und Wellenlängen. Auch die Differentiale der Körperdimensionen: Längen-, Flächen- und Volumenelemente, nehmen wir immer noch groß an gegen die entsprechenden Potenzen der Wellenlängen. Je langwelligere Strahlen wir berücksichtigen wollen, um so größere Räume müssen wir daher

betrachten. Da wir aber in der Wahl unserer Räume im übrigen gar nicht beschränkt sind, so wird uns aus dieser Festsetzung keine weitere Schwierigkeit erwachsen.

§ 3. Wesentlicher noch als die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Längen ist für die gesamte Theorie der Wärmestrahlung die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Zeiten. Denn es liegt schon in der Definition der Intensität eines Wärmestrahles als derjenigen Energie, welche von dem Strahle in der Zeiteinheit geliefert wird, die Voraussetzung mit enthalten, daß die gewählte Zeiteinheit groß ist gegenüber der Zeitdauer einer Schwingung, wie sie der Farbe des Strahles entspricht. Sonst würde nämlich offenbar der Betrag der Strahlungsintensität im allgemeinen davon abhängig sein, bei welcher Phase der Schwingung die Messung der vom Strahl gelieferten Energie begonnen wird. Nur wenn die Zeiteinheit zufällig gerade eine ganze Anzahl Schwingungen umfassen würde, wäre die Intensität eines Strahles von konstanter Periode und konstanter Amplitude unabhängig von der anfänglichen Phase. Um dieser Unzuträglichkeit zu entgehen, sind wir genötigt ganz allgemein festzusetzen, daß die Zeiteinheit, oder besser gesagt: daß die Zeit, welche der Definition einer Strahlungsintensität zugrunde gelegt wird, mag sie auch als Differential auftreten, groß ist gegen die Schwingungszeit jeder der Farben, die in dem Strahle enthalten sind.

Diese Festsetzung führt zu einer wichtigen Folgerung für Strahlungen von veränderlicher Intensität. Wenn wir z. B. bei periodisch schwankenden Strahlungsintensitäten wie in der Akustik von „Schwebungen" der Intensität sprechen, so muß selbstverständlich die zur Definition der augenblicklichen Strahlungsintensität benötigte Zeit klein sein gegen die Periode einer Schwebung. Da sie nun aber nach dem vorigen groß sein muß gegen die Zeitdauer einer Schwingung, so folgt daraus, daß die Zeitperiode einer Schwebung immer groß ist gegen die Zeitperiode einer Schwingung. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, so könnte man Schwingungen und Schwebungen gar nicht streng auseinanderhalten. Ebenso müssen im allgemeinen Fall, bei beliebig veränderlicher Strahlungsintensität, die Schwingungen immer sehr schnell erfolgen gegen die Intensitätsänderungen. Es versteht sich, daß in diesen Festsetzungen eine gewisse, und

zwar eine sehr wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit der zu betrachtenden Strahlungsvorgänge gelegen ist.

Eine ganz ähnliche und ebenso wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit macht man übrigens, wie gleich hier bemerkt sein möge, in der kinetischen Gastheorie, wenn man die in einem chemisch einfachen Gase stattfindenden Bewegungen einteilt in sichtbare, grobe, molare, und in unsichtbare, feine, molekulare. Denn da die Geschwindigkeit einer einzelnen Molekel eine durchaus einheitliche Größe ist, so kann diese Einteilung nur unter der Voraussetzung durchgeführt werden, daß die Geschwindigkeitskomponenten der in hinreichend kleinen Volumina enthaltenen Molekeln gewisse, von der Größe der Volumina unabhängige Mittelwerte besitzen, was im allgemeinen keineswegs der Fall zu sein braucht. Wenn ein derartiger Mittelwert (einschließlich des Wertes Null) nicht existiert, so kann man gar nicht zwischen der sichtbaren und der Wärmebewegung des Gases unterscheiden.

Wenn wir uns nun der Frage zuwenden, nach welchen Gesetzen sich die Strahlungsvorgänge in irgendeinem Körpersystem, das wir stets als ruhend annehmen wollen, abspielen, so können wir das Problem von zwei verschiedenen Seiten angreifen: wir können nämlich entweder eine bestimmte Stelle im Raume ins Auge fassen und nach den verschiedenen Strahlen fragen, welche im Laufe der Zeit diese Stelle durchkreuzen, oder wir können einen bestimmten Strahl ins Auge fassen und nach seiner Geschichte fragen, d. h. nach seiner Entstehung, seiner Fortpflanzung und seiner Vernichtung. Für die folgende Darstellung wird es bequemer sein, die letztere Behandlungsart voranzustellen und zunächst der Reihe nach die drei genannten Vorgänge einzeln zu betrachten.

§ 4. Emission. Der Akt der Entstehung eines Wärmestrahles wird allgemein als „Emission" bezeichnet. Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie erfolgt die Emission stets auf Kosten von anderweitiger Energie (Körperwärme, chemische Energie, elektrische Energie) und daraus geht hervor, daß nur substanzielle Partikel Wärmestrahlen emittieren können, nicht aber geometrische Räume oder Flächen. Man spricht zwar häufig in abkürzendem Sinne davon, daß die Oberfläche eines Körpers Wärme nach außen strahlt, aber diese Ausdrucksweise

hat nicht den Sinn, daß die Oberfläche Wärmestrahlen emittiert. Die Oberfläche eines Körpers emittiert niemals im eigentlichen Sinne, sondern sie läßt die Strahlen, welche aus dem Innern des Körpers kommend die Oberfläche treffen, teils nach außen hindurch, teils reflektiert sie dieselben in das Innere zurück, und je nachdem der hindurchgehende Bruchteil größer oder kleiner ist, scheint die Oberfläche stärker oder schwächer auszustrahlen.

Betrachten wir nun das Innere einer emittierenden physikalisch homogenen Substanz und greifen dort irgendein nicht zu kleines Volumenelement von der Größe $d\tau$ heraus. Dann wird die von allen in dem Volumenelement befindlichen Partikeln zusammengenommen in der Zeiteinheit durch Strahlung emittierte Energie proportional $d\tau$ sein. Wollten wir versuchen, näher auf die Analyse des Vorgangs der Emission einzugehen und ihn in seine elementaren Bestandteile zu zerlegen, so würden wir jedenfalls sehr komplizierte Verhältnisse antreffen. Denn es wird sich hierbei um die Betrachtung von Räumen handeln, deren Dimensionen so klein sind, daß man die Substanz nicht mehr als homogen betrachten kann, sondern auf ihre atomistische Konstitution Rücksicht nehmen muß. Deshalb ist die endliche Größe, welche man erhält, wenn man die von dem Volumenelement $d\tau$ emittierte Strahlung durch $d\tau$ dividiert, nur als ein gewisser Mittelwert anzusehen. Wir werden aber trotzdem für gewöhnlich, was für die Rechnung viel bequemer ist, den Vorgang der Emission so behandeln können, als ob alle Punkte des Volumenelementes $d\tau$ sich gleichmäßig an der Emission beteiligten, so daß jeder Punkt innerhalb $d\tau$ die Spitze eines nach allen Richtungen ausgehenden Bündels von Strahlen bildet. Ein solches elementares Punktbündel repräsentiert natürlich keine endliche Energiemenge; denn eine solche wird immer nur von den Punkten eines endlichen Volumens emittiert.

Wir wollen ferner die Substanz als isotrop annehmen. Dann wird die Strahlung von dem Volumenelement $d\tau$ nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig emittiert, d. h. die von einem Punkte des Elements innerhalb eines beliebigen Kegels emittierte Strahlung ist proportional der Öffnung des Kegels, wie sie gemessen wird durch die Größe der Fläche, welche der Kegel aus der mit dem Radius 1 um seine Spitze als Mittel-

punkt beschriebenen Kugelfläche ausschneidet. Das gilt für beliebig große Kegelöffnungen. Nimmt man die Öffnung des Kegels unendlich klein, von der Größe $d\Omega$, so kann man von der „in einer bestimmten Richtung" emittierten Strahlung sprechen, doch immer nur in dem Sinne, daß zur Emission einer endlichen Energiemenge eine unendliche Anzahl von Richtungen gehört, die eine endliche Kegelöffnung miteinander bilden.

§ 5. Die emittierte Strahlung wird eine gewisse, von vornherein ganz beliebige spektrale Energieverteilung besitzen, d. h. die verschiedenen Farben werden in ihr mit ganz verschiedener Intensität vertreten sein. Zur Bezeichnung der Farbe eines Strahles bedient man sich in der Experimentalphysik gewöhnlich der Angabe der Wellenlänge λ, weil dieselbe am direktesten gemessen wird. Für die theoretische Behandlung ist es aber meist bequemer, statt dessen die Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit ν zu benutzen; denn für die Farbe eines bestimmten Licht- oder Wärmestrahls ist weniger seine Wellenlänge, welche sich beim Übergang des Strahles in ein anderes Medium ändert, als vielmehr seine Schwingungszahl charakteristisch, welche dem Strahl in allen Medien, wenigstens soweit sie ruhen, ungeändert erhalten bleibt. Wir bezeichnen also künftig eine bestimmte Farbe durch den entsprechenden Wert von ν, und ein bestimmtes Farbenintervall oder Spektralintervall durch die Grenzen des Intervalls ν und ν', wobei $\nu' > \nu$ sein möge. Die auf ein bestimmtes Spektralintervall entfallende Strahlung, dividiert durch die Größe des Intervalls $\nu' - \nu$, nennen wir die mittlere Strahlung innerhalb des Spektralintervalls von ν bis ν'. Nehmen wir, bei festgehaltenem ν, die Differenz $\nu' - \nu$ hinreichend klein, gleich $d\nu$, so wollen wir annehmen, daß sich der Betrag der mittleren Strahlung einem bestimmten, von der Größe des Intervalls $d\nu$ unabhängigen Grenzwert nähert, den wir kurz als die „Strahlung von der Schwingungszahl ν" bezeichnen. Zu einer endlichen Strahlung gehört dann offenbar immer ein endliches, wenn auch unter Umständen sehr kleines, Intervall von Schwingungszahlen.

Endlich haben wir noch auf den Polarisationszustand der emittierten Strahlung Rücksicht zu nehmen. Da wir das Medium als isotrop vorausgesetzt haben, so folgt, daß alle emittierten Strahlen unpolarisiert sind und daß daher jeder Strahl die

doppelte Intensität besitzt wie eine seiner geradlinig polarisierten Komponenten, die man z. B. erhält, wenn man den Strahl durch ein NICOLsches Prisma hindurchschickt.

§ 6. Alles Bisherige zusammengefaßt können wir die gesamte in der Zeit dt vom Volumenelement $d\tau$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ im Schwingungsintervall von ν bis $\nu + d\nu$ emittierte Energie gleich setzen:

$$dt \cdot d\tau \cdot d\Omega \cdot d\nu \cdot 2\,\varepsilon_\nu. \tag{1}$$

Die endliche Größe ε_ν nennen wir den „Emissionskoeffizienten" des Mediums für die Schwingungszahl ν. Er ist eine gewisse positive Funktion von ν und entspricht einem geradlinig polarisierten Strahl von bestimmter Farbe und bestimmter Richtung. Für die gesamte Emission des Volumenelements $d\tau$ erhält man hieraus durch Integration über alle Richtungen und über alle Schwingungszahlen, da ε_ν von der Richtung unabhängig ist und da das Integral über alle Kegelöffnungen $d\Omega$ den Wert 4π besitzt:

$$dt \cdot d\tau \cdot 8\pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu. \tag{2}$$

§ 7. Der Emissionskoeffizient ε hängt außer von der Schwingungszahl ν noch von dem Zustand der in dem Volumenelement $d\tau$ enthaltenen emittierenden Substanz ab, und zwar im allgemeinen in sehr verwickelter Weise, je nach den physikalisch-chemischen Vorgängen, welche sich in dem betreffenden Zeitelement in dem Raume abspielen. Doch gilt ganz allgemein der Erfahrungssatz, daß die Emission eines Körperelements nur abhängt von den Vorgängen innerhalb des Körperelements. (Theorie von PREVOST.) Ein Körper A von 100° C. emittiert gegen einen ihm gegenüber befindlichen Körper B von 0° C. genau dieselbe Wärmestrahlung, wie gegen einen gleichgroßen und gleichgelegenen Körper B' von 1000° C., und wenn der Körper A von dem Körper B abgekühlt, von dem Körper B' aber erwärmt wird, so ist dies nur eine Folge des Umstandes, daß B schwächer, B' aber stärker emittiert als A.

Wir wollen nun weiter für das Folgende überall die vereinfachende Annahme einführen, daß der physikalisch-chemische Zustand der emittierenden Substanz nur von einer einzigen Variabeln abhängt: der absoluten Temperatur T. Dann ergibt sich mit Notwendigkeit, daß auch der Emissionskoeffizient ε

außer von der Schwingungszahl ν und von der Natur des Mediums allein von der Temperatur T abhängig ist. Damit sind eine Reihe von Strahlungsvorgängen, die als Fluoreszenz, als Phosphoreszenz, als elektrisches oder chemisches Leuchten bezeichnet werden, und die von E. WIEDEMANN unter dem Namen „Lumineszenzphänomene" zusammengefaßt worden sind, von der Betrachtung ausgeschlossen. Wir haben es hier vielmehr nur mit reiner „Temperaturstrahlung" zu tun.

Ein spezieller Fall der Temperaturstrahlung ist der, daß die chemische Natur der emittierenden Substanz unveränderlich ist. Dann erfolgt die Emission ausschließlich auf Kosten der Körperwärme. Doch kann Temperaturstrahlung nach dem Gesagten sehr wohl auch mit chemischen Änderungen verbunden sein, wenn dabei nur der chemische Zustand durch die Temperatur vollkommen bestimmt ist. Ein Beispiel hierfür bieten die in der Flamme leuchtenden Alkalimetalldämpfe.[1]

§ 8. **Fortpflanzung.** Die Fortpflanzung der emittierten Strahlung im Innern des als homogen, isotrop und ruhend angenommenen Mediums erfolgt, da wir von Beugungserscheinungen ganz absehen (§ 2), geradlinig und nach allen Richtungen mit der nämlichen Geschwindigkeit; doch erleidet dabei im allgemeinen jeder Stahl während seiner Fortpflanzung eine Schwächung dadurch, daß beständig ein gewisser Teil seiner Energie aus seiner Richtung abgelenkt und nach allen Richtungen des Raumes zerstreut wird. Dieser Vorgang der „Zerstreuung", der also weder Erzeugung noch Vernichtung, sondern nur eine geänderte Verteilung der strahlenden Energie bedeutet, findet prinzipiell genommen in allen Medien statt, die sich vom absoluten Vakuum unterscheiden, auch in chemisch vollkommen reinen Substanzen,[2] und wird durch den Umstand bedingt, daß die Substanz eines Mediums nicht im absoluten Sinne homogen ist, sondern in den kleinsten Räumen Unstetigkeiten besitzt, die durch ihre atomistische Struktur bedingt werden. Fremde eingelagerte kleine Partikel, wie Staubteilchen, befördern den Einfluß der Zerstreuung, ohne jedoch ihren Charakter im wesentlichen zu ändern. Denn auch solche, mit fremden Bestandteilen durchsetzten, so-

[1] H. KOHN, Ann. d. Phys. **44**, p. 749, 1914.

[2] Vgl. z. B. LOBRY DE BRUYN und L. K. WOLFF, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **23**, p. 155. 1904.

genannten „trüben" Medien können sehr wohl als optisch homogen betrachtet werden, falls nur die Lineardimensionen der fremden Partikel, sowie die Abstände benachbarter Partikel, hinreichend klein sind gegen die Wellenlängen der betrachteten Strahlen. In optischer Beziehung besteht also zwischen chemisch reinen Substanzen und trüben Medien von der genannten Beschaffenheit kein prinzipieller Unterschied. Optisch leer in absolutem Sinne ist nur das reine Vakuum. Daher kann man auch jede chemisch homogene Substanz als ein durch eingelagerte Moleküle getrübtes Vakuum bezeichnen. Wesentliche Voraussetzung für eine merkliche Zerstreuung ist aber, daß die zerstreuenden Partikel unregelmäßig im Raum verteilt sind. Im entgegengesetzten Fall, wie bei Kristallen, verschwindet für hinreichend lange Wellen die Zerstreuung ebenso wie im reinen Vakuum.

Ein typisches Beispiel für das Phänomen der Zerstreuung bietet das Verhalten des Sonnenlichts in der Atmosphäre. Wenn bei heiterem Himmel die Sonne im Zenit steht, erreicht nur etwa $^2/_3$ der direkten Sonnenstrahlung die Erdoberfläche; der Rest wird in der Atmosphäre aufgehalten, und zwar zum Teil absorbiert und in Luftwärme verwandelt, zum Teil aber zerstreut und in diffuses Himmelslicht verwandelt. Hierbei spielen wahrscheinlich nicht die in der Atmosphäre suspendierten Partikel, sondern die Luftmoleküle selber die Hauptrolle.

Auf welchen physikalischen Vorgängen der Akt der Zerstreuung beruht: ob auf Reflexion, Beugung, Resonanzwirkung an den Molekülen oder Partikeln, können wir hier ganz unerörtert lassen. Wir bringen nur zum Ausdruck, daß ein jeder im Innern eines Mediums fortschreitender Strahl auf der sehr kleinen Strecke s seiner Bahn durch Zerstreuung um den Bruchteil

$$\beta_\nu \cdot s \qquad (3)$$

seiner Intensität geschwächt wird, und nennen die positive, von der Strahlungsintensität unabhängige Größe β_ν den „Zerstreuungskoeffizienten" des Mediums. Da das Medium als isotrop angenommen ist, so ist β_ν auch unabhängig von der Richtung und von der Polarisation des Strahles; dagegen hängt β_ν außer von der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Mediums in beträchtlichem Maße von der Schwingungszahl ab, wie schon durch den Index ν angedeutet ist. Für gewisse Werte von ν

kann β_ν so große Beträge annehmen, daß von einer geradlinigen Fortpflanzung der Strahlung gar nicht mehr die Rede ist. Für andere Werte von ν kann β_ν wieder so klein werden, daß die Zerstreuung gänzlich vernachlässigt werden kann. Wir werden der Allgemeinheit halber β_ν als mittelgroß annehmen. In den wichtigsten Fällen nimmt β_ν mit wachsendem ν zu, und zwar ziemlich stark, d. h. die Zerstreuung ist für Strahlen von kürzerer Wellenlänge beträchtlich größer.[1] Daher auch die blaue Farbe des diffusen Himmelslichts.

Die zerstreute Strahlungsenergie pflanzt sich von der Zerstreuungsstelle ebenso wie die emittierte Strahlung von der Emissionsstelle nach allen Seiten des Raumes, vorwärts, seitwärts und rückwärts, fort, doch nicht nach allen Richtungen mit gleicher Intensität. Auch ist sie nicht unpolarisiert, sondern es zeigen sich gewisse Vorzugsrichtungen, wobei natürlich die Richtung des ursprünglichen Strahles eine Rolle spielt. Doch brauchen wir diese Frage hier nicht weiter zu verfolgen.

§ 9. Während das Phänomen der Zerstreuung eine stetig wirkende Modifikation der fortschreitenden Strahlung im Innern des Mediums bedeutet, tritt eine plötzliche Änderung sowohl der Intensität als auch der Richtung eines Strahles ein, wenn er an die Grenze des Mediums gelangt und dort auf die Oberfläche eines anderen Mediums trifft, dessen Substanz wir ebenfalls als homogen und isotrop voraussetzen wollen. In diesem Falle wird im allgemeinen ein merklicher Teil des Strahles reflektiert, der andere Teil durchgelassen. Reflexion und Brechung erfolgen entweder „regulär", indem ein einziger reflektierter und ein einziger gebrochener Strahl auftritt, gemäß dem einfachen Reflexionsgesetz und dem Snelliusschen Brechungsgesetz, oder sie erfolgen „diffus", indem die Strahlung von der Oberfläche sich nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität in beide Medien hinein ausbreitet. Im ersten Falle nennen wir die Oberfläche des zweiten Mediums „glatt", im zweiten Falle „rauh". Von der diffusen Reflexion, die an einer rauhen Fläche eintritt, wohl zu unterscheiden ist die Reflexion eines Strahles an der glatten Oberfläche eines trüben Mediums. In beiden Fällen gelangt ein Teil des einfallenden Strahles als diffuse Strahlung in das erste Medium zurück. Aber im ersten Falle findet die

[1] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47**, p. 379, 1899.

Zerstreuung an der Oberfläche statt, im zweiten dagegen ausschließlich im Innern des zweiten Mediums, in mehr oder weniger tiefen Schichten desselben.

§ 10. Wenn eine glatte Fläche alle auf sie fallenden Strahlen vollständig reflektiert, wie das z. B. viele Metalloberflächen mit großer Annäherung tun, so nennen wir sie „spiegelnd". Wenn aber eine rauhe Fläche alle auf sie fallenden Strahlen vollständig und nach allen Richtungen gleichmäßig reflektiert, so nennen wir sie „weiß". Der entgegengesetzte Grenzfall, daß die Oberfläche eines Mediums alle auf sie fallenden Strahlen vollständig hindurchläßt, kommt bei glatten Flächen nicht vor, falls die beiden aneinander grenzenden Medien überhaupt optisch verschieden sind. Eine rauhe Fläche, welche die Eigenschaft besitzt, alle auffallenden Strahlen durchzulassen, keinen zu reflektieren, nennen wir „schwarz".

Außer von schwarzen Flächen sprechen wir auch von schwarzen Körpern, und nennen im Anschluß an G. Kirchhoff[1] einen Körper schwarz, wenn er die Eigenschaft besitzt, alle auf seine Oberfläche fallenden Strahlen ohne jede Reflexion in sich aufzunehmen und keinen derselben wieder herauszulassen. Damit ein Körper schwarz ist, müssen mithin drei verschiedene voneinander ganz unabhängige Bedingungen erfüllt sein. Erstens muß der Körper eine schwarze Oberfläche besitzen, damit alle auffallenden Strahlen ohne Reflexion eindringen. Da die Eigenschaften einer Oberfläche im allgemeinen durch beide an sie grenzenden Substanzen beeinflußt werden, so zeigt diese Bedingung, daß die Eigenschaft eines Körpers, schwarz zu sein, nicht nur von seiner eigenen Natur abhängt, sondern auch von der Natur des angrenzenden Mediums. Ein Körper, welcher gegen Luft schwarz ist, braucht es gegen Glas nicht zu sein, und umgekehrt. Zweitens muß der schwarze Körper mindestens eine gewisse, je nach dem Grade seiner Absorptionsfähigkeit verschieden zu wählende Dicke besitzen, damit die von ihm aufgenommenen Strahlen nicht an irgendeiner anderen Stelle

---

[1] G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 109, p. 275, 1860. Gesammelte Abhandlungen, J. A. Barth, Leipzig 1882, p. 573. Kirchhoff setzt bei der Definition eines schwarzen Körpers auch voraus, daß die Absorption der auffallenden Strahlen innerhalb einer Schicht von „unendlich kleiner Dicke" erfolgt, was wir hier nicht tun.

der Oberfläche wieder austreten können. Je kräftiger der Körper absorbiert, um so geringer darf seine Dicke sein; Körper mit verschwindend kleiner Absorptionsfähigkeit müssen dagegen unendlich dick angenommen werden, damit sie als schwarz gelten können. Endlich drittens muß der schwarze Körper einen verschwindend kleinen Zerstreuungskoeffizienten (§ 8) besitzen. Denn sonst würden die von ihm aufgenommenen Strahlen in seinem Innern teilweise zerstreut werden und wieder durch die Oberfläche hinausgelangen.[1]

§ 11. Alle in den beiden vorigen Paragraphen genannten Unterscheidungen und Definitionen beziehen sich zunächst immer nur auf Strahlen einer bestimmten Farbe. Eine Fläche z. B., die für eine gewisse Strahlengattung rauh ist, kann für eine andere Strahlengattung als glatt betrachtet werden. Im allgemeinen verliert eine Fläche für Strahlen von wachsender Wellenlänge immer mehr von ihrer Rauhigkeit, wie leicht zu verstehen. Da nun glatte nichtreflektierende Flächen nicht existieren (§ 10), so zeigen alle herstellbaren nahezu schwarzen Flächen (Lampenruß, Platinmohr) für Strahlen hinreichend großer Wellenlänge merkliche Reflexion.

§ 12. Absorption. Die Vernichtung eines Wärmestrahles erfolgt durch den Akt der „Absorption". Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie wird dabei die Energie der Wärmestrahlung in anderweitige Energie (Körperwärme, chemische Energie) verwandelt, und daraus folgt, daß nur substanzielle Partikel Wärmestrahlen absorbieren können, nicht aber Flächenelemente, wenn man auch manchmal der Kürze halber von absorbierenden Oberflächen spricht.

Der Vorgang der Absorption äußert sich darin, daß jeder in dem betrachteten Medium fortschreitende Wärmestrahl auf einer gewissen Strecke seiner Bahn um einen gewissen Bruchteil seiner Intensität geschwächt wird, und zwar ist für eine hinreichend kleine Strecke s dieser Bruchteil proportional der Länge der Strecke; wir setzen ihn also gleich:

$$\alpha_\nu \cdot s \tag{4}$$

[1] Vgl. hierüber namentlich A. Schuster, Astrophysical Journal, 21, p. 1, 1905, welcher besonders darauf hingewiesen hat, daß eine unendlich dicke Gasschicht mit schwarzer Oberfläche noch keineswegs ein schwarzer Körper zu sein braucht.

und nennen α_ν den „Absorptionskoeffizienten“ des Mediums für einen Strahl von der Schwingungszahl ν. Von der Intensität der Strahlung setzen wir den Absorptionskoeffizienten als unabhängig voraus; dagegen wird α_ν im allgemeinen, für inhomogene und anisotrope Medien, vom Orte, von der Richtung und außerdem auch von der Art der Polarisation des Strahles abhängen (so z. B. beim Thurmalin). Da wir aber hier nur homogene und isotrope Substanzen betrachten, so dürfen wir α_ν für alle Stellen des Mediums und für alle Richtungen gleich groß und nur von der Schwingungszahl ν, von der Temperatur T und von der Natur des Mediums abhängig annehmen.

Wenn α_ν nur für einen beschränkten Spektralbezirk von Null verschieden ist, so besitzt das Medium „auswählende“ (selektive) Absorption. Für diejenigen Farben, für welche $\alpha_\nu = 0$, und auch der Zerstreuungskoeffizient $\beta_\nu = 0$, ist das Medium „vollkommen durchsichtig“ oder „diatherman“. Die Eigenschaften der selektiven Absorption und der Diathermansie können sich aber für ein bestimmtes Medium mit der Temperatur stark ändern. Im allgemeinen nehmen wir α_ν als von mittlerer Größe an, worin enthalten ist, daß die Absorption längs einer einzigen Wellenlänge sehr schwach ist. Denn die Strecke s enthält, obwohl klein, immer noch viele Wellenlängen (§ 2).

§ 13. Die im vorhergehenden in bezug auf die Emission, die Fortpflanzung und die Absorption eines Wärmestrahles angestellten Überlegungen genügen, um, falls die nötigen Konstanten bekannt sind, bei gegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen den gesamten zeitlichen Verlauf eines Strahlungsvorgangs, einschließlich der durch ihn bewirkten Temperaturänderungen, in einem oder mehreren aneinander grenzenden Medien der betrachteten Art mathematisch zu verfolgen, — eine allerdings meist sehr verwickelte Aufgabe. Wir wollen aber, ehe wir zur Behandlung spezieller Fälle übergehen, die allgemeinen Strahlungsvorgänge zunächst noch von einer anderen Seite betrachten, indem wir nämlich nicht mehr einen bestimmten Strahl, sondern eine bestimmte Stelle im Raume ins Auge fassen.

§ 14. Denken wir uns irgendwo im Innern eines beliebig durchstrahlten Mediums ein unendlich kleines Flächenelement $d\sigma$ herausgegriffen, so wird dieses Element in einem bestimmten

Augenblick nach den verschiedensten Richtungen von Strahlen durchkreuzt werden, und die in dem Zeitelement dt durch das Element $d\sigma$ in einer bestimmten Richtung hindurchgestrahlte Energie wird proportional dt und $d\sigma$ sein, und außerdem proportional dem cos des Winkels ϑ, welchen die Normale von $d\sigma$ mit der Richtung der Strahlung bildet. Denn wenn $d\sigma$ hinreichend klein genommen wird, so können wir uns vorstellen, obgleich das den tatsächlichen Verhältnissen nur angenähert entsprechen wird, daß alle Punkte von $d\sigma$ in vollkommen gleicher Weise von der Strahlung betroffen werden. Dann muß die durch $d\sigma$ in einer bestimmten Richtung hindurchgestrahlte Energie proportional der Größe der Öffnung sein, welche das Element $d\sigma$ jener Strahlung darbietet, und diese Öffnung wird gemessen durch die Größe $d\sigma \cdot \cos\vartheta$. Wenn das Element $d\sigma$ gegen die Strahlung gedreht wird, so verschwindet für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ die hindurchgestrahlte Energie vollständig, wie leicht einzusehen.

Von jedem Punkt des Flächenelementes $d\sigma$ aus pflanzt sich nun im allgemeinen ein Bündel von Strahlen nach allen Richtungen des Raumes fort, und zwar nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität, und alle diese Strahlenbündel sind bis auf kleine Abweichungen von höherer Ordnung identisch. Doch kommt einem einzelnen dieser Punktbündel niemals eine endliche Energie zu, da eine endliche Energie nur durch eine endliche Fläche gestrahlt wird. Dies gilt auch für den Durchgang von Strahlen durch einen sogenannten Brennpunkt. Wenn z. B. Sonnenlicht durch eine Sammellinse in deren Brennebene konzentriert wird, so vereinigen sich die Sonnenstrahlen nicht etwa alle in einem einzigen Punkt, sondern jedes von einem Punkt der Sonne kommende Bündel paralleler Strahlen liefert einen besonderen Brennpunkt, und alle diese Brennpunkte bilden zusammen eine Fläche, welche ein zwar kleines, aber doch endlich ausgedehntes Bild der Sonne darstellt. Eine endliche Energie geht nur durch einen endlichen Teil dieser Fläche.

§ 15. Betrachten wir nun für den allgemeinen Fall das Strahlenbündel, welches von einem Punkte des Flächenelementes $d\sigma$ als Spitze nach allen Richtungen des Raumes, zu beiden Seiten von $d\sigma$, sich fortpflanzt. Die einer gewissen, durch den schon oben benutzten Winkel ϑ (zwischen 0 und π) und durch das

Azimut φ (zwischen 0 und 2π) bestimmten Richtung entsprechende Strahlungsintensität wird gemessen durch die Energie, welche sich innerhalb eines unendlich dünnen, durch die Werte der Winkel ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$, begrenzten Kegels fortpflanzt. Die Öffnung dieses Kegels ist:

$$d\Omega = \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi. \tag{5}$$

Auf diese Weise erhalten wir für die Energie, welche in der Zeit dt durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Kegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, den Ausdruck:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, K = K \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt. \tag{6}$$

Die endliche Größe K nennen wir die „spezifische Intensität“ oder auch die „Helligkeit“ („Flächenhelle“), das Produkt $K \cdot d\sigma$ die „Lichtstärke“, $d\Omega$ den „Öffnungswinkel“ des von dem Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung (ϑ, φ) ausgehenden Strahlenbündels. K ist eine positive Funktion des Ortes, der Zeit und der beiden Winkel ϑ und φ. Die spezifischen Strahlungsintensitäten nach verschiedenen Richtungen sind im allgemeinen gänzlich unabhängig voneinander. Setzt man z. B. in der Funktion K für ϑ den Wert $\pi - \vartheta$, und für φ den Wert $\pi + \varphi$, so erhält man die spezifische Strahlungsintensität in der gerade entgegengesetzten Richtung, eine im allgemeinen von der vorigen ganz verschiedene Größe.

Die Gesamtstrahlung durch das Flächenelement $d\sigma$ nach einer Seite, etwa derjenigen, für welche der Winkel ϑ ein spitzer ist, ergibt sich durch Integration über φ von 0 bis 2π, und über ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\vartheta\, K \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\sigma\, dt.$$

Ist die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig, also K konstant, so folgt hieraus für die Gesamtstrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite:

$$\pi K\, d\sigma\, dt. \tag{7}$$

§ 16. Wenn man von der Strahlung in einer bestimmten Richtung (ϑ, φ) spricht, so ist dabei doch immer zu bedenken, daß eine endliche Energiestrahlung stets nur innerhalb eines

Kegels von endlicher Öffnung stattfindet. Es gibt keine endliche Licht- und Wärmestrahlung, die sich in einer einzigen ganz bestimmten Richtung fortpflanzt, oder, was dasselbe ist: es gibt in der Natur kein absolut paralleles Licht, keine absolut ebenen Lichtwellen. Aus einem sogenannten parallelen Strahlenbündel ist eine endliche Strahlungsenergie nur dann zu gewinnen, wenn die Strahlen oder die Wellennormalen des Bündels innerhalb eines endlichen, wenn auch unter Umständen sehr schmalen Kegels divergieren.

§ 17. Die spezifische Intensität K der Energiestrahlung nach jeder Richtung zerfällt weiter in die Intensitäten der einzelnen, den verschiedenen Gebieten des Spektrums angehörigen Strahlen, die sich unabhängig voneinander fortpflanzen. Hierfür ist maßgebend die Strahlungsintensität innerhalb eines Intervalls von Schwingungszahlen, etwa von ν bis ν'. Ist das Intervall $\nu' - \nu$ hinreichend klein, gleich $d\nu$, so ist die Strahlungsintensität innerhalb des Intervalls proportional $d\nu$; die Strahlung heißt dann homogen oder monochromatisch.

Endlich ist bei einem Strahl von bestimmter Richtung, Intensität und Farbe noch die Art der Polarisation charakteristisch. Zerlegt man einen in bestimmter Richtung fortschreitenden Strahl von bestimmter Schwingungszahl ν und beliebigem Polarisationszustand in zwei geradlinig polarisierte Komponenten, deren Schwingungsebenen senkrecht aufeinander stehen, im übrigen aber beliebig sind, so ist die Summe der Intensitäten der beiden Komponenten stets gleich der Intensität des ganzen Strahles, unabhängig von der Orientierung des Ebenenpaares, und zwar kann die Größe der beiden Komponenten stets dargestellt werden durch zwei Ausdrücke von der Form:

$$(8)\qquad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu \cos^2\psi + \mathfrak{K}_\nu' \sin^2\psi \\ \text{und} \quad \mathfrak{K}_\nu \sin^2\psi + \mathfrak{K}_\nu' \cos^2\psi, \end{cases}$$

wobei ψ das Azimut der Schwingungsebene (Ebene des elektrischen Vektors) einer Komponente bedeutet und die Größen $\mathfrak{K}$ von ψ unabhängig sind. Die Summe dieser beiden Ausdrücke, welche wir die „Komponenten der spezifischen Strahlungsintensität von der Schwingungszahl ν" nennen, ergibt in der Tat die Intensität des ganzen Strahls $\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu'$, unabhängig von ψ. $\mathfrak{K}_\nu$

und $\mathfrak{K}_\nu'$ repräsentieren zugleich den größten und den kleinsten Wert der Intensität, den eine Komponente überhaupt annehmen kann $\left(\text{für } \psi = 0 \text{ und } \psi = \frac{\pi}{2}\right)$. Daher nennen wir diese Werte die „Hauptwerte der Intensität" oder die „Hauptintensitäten", und die entsprechenden Schwingungsebenen die „Hauptschwingungsebenen" des Strahles. Beide sind natürlich im allgemeinen mit der Zeit veränderlich. Somit können wir allgemein setzen:

$$K = \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu'), \tag{9}$$

wobei die positiven Größen $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, die beiden Hauptwerte der spezifischen Strahlungsintensität (Helligkeit) von der Schwingungszahl ν, außer von ν noch vom Ort, von der Zeit und von den Winkeln ϑ und φ abhängen. Durch Substitution in (6) erhält man hieraus für die Energie, welche in der Zeit dt durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, den Ausdruck:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu') \tag{10}$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung von der Helligkeit $\mathfrak{K}_\nu$:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu = dt\, d\sigma \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu. \tag{11}$$

Für unpolarisierte Strahlen ist $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_\nu'$; folglich:

$$K = 2\int_0^\infty d\nu\, \mathfrak{K}_\nu \tag{12}$$

und die Energie eines monochromatischen Strahles von der Schwingungszahl ν wird:

$$2\,dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu = 2\,dt\, d\sigma \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu. \tag{13}$$

Ist außerdem die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig, so ergibt sich für die Gesamtstrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite aus (7) und (12):

$$2\pi\, d\sigma\, dt \int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu\, d\nu. \tag{14}$$

§ 18. Da $\mathfrak{K}_\nu$ in der Natur nicht unendlich groß werden kann, so ist ein endlicher Wert von K nur dann möglich, wenn $\mathfrak{K}_\nu$ mindestens in einem endlichen Intervall von Schwingungszahlen ν von Null verschieden ist. Daher gibt es in der Natur keine in absolutem Sinne homogene oder monochromatische Licht- oder Wärmestrahlung. Eine endliche Strahlung umfaßt immer auch ein endliches, wenn auch unter Umständen sehr schmales Spektralgebiet. Hierin liegt ein prinzipieller Unterschied gegenüber den entsprechenden Erscheinungen in der Akustik, wo eine endliche Schallintensität auf eine ganz bestimmte Schwingungszahl treffen kann. Auf diesen Unterschied gründet sich u. a., wie wir später sehen werden, der Umstand, daß der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie nur für Licht- und Wärmestrahlen, nicht aber für die in der Akustik behandelten Schallwellen Bedeutung hat.

§ 19. Wie man aus der Gleichung (9) ersieht, ist die Größe $\mathfrak{K}_\nu$, die Strahlungsintensität der Schwingungszahl ν, von anderer Dimension als die Größe K, die Strahlungsintensität des ganzen Spektrums. Ferner ist zu beachten, daß, wenn man die spektrale Zerlegung nicht nach Schwingungszahlen ν, sondern nach Wellenlängen λ vornimmt, die Strahlungsintensität E_λ der der Schwingungszahl ν entsprechenden Wellenlänge λ nicht einfach dadurch erhalten wird, daß man in dem Ausdruck von $\mathfrak{K}_\nu$ ν durch den entsprechenden Wert von λ ersetzt, also:

$$\nu = \frac{q}{\lambda}, \tag{15}$$

wenn q die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet. Denn es ist nicht E_λ gleich $\mathfrak{K}_\nu$, sondern es ist $E_\lambda d\lambda = \mathfrak{K}_\nu d\nu$, wenn sich $d\lambda$ und $d\nu$ auf dasselbe Spektralintervall beziehen. Nun ist, wenn $d\lambda$ und $d\nu$ beide positiv genommen werden:

$$d\nu = \frac{q \cdot d\lambda}{\lambda^2},$$

folglich durch Substitution:

$$E_\lambda = \frac{q\,\mathfrak{K}_\nu}{\lambda^2}. \tag{16}$$

Hieraus geht u. a. hervor, daß in einem bestimmten Spektrum die Maxima von E_λ und von $\mathfrak{K}_\nu$ an verschiedenen Stellen des Spektrums liegen!

§ 20. Wenn die Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$ aller monochromatischen Strahlen nach allen Richtungen in allen Punkten

des Mediums gegeben sind, so ist damit der Strahlungszustand in allen Einzelheiten bestimmt, und es lassen sich sämtliche darauf bezügliche Fragen beantworten. Wir wollen dies noch an einigen speziellen Anwendungen zeigen. Fragen wir zunächst nach der Energiemenge, welche durch irgendein Flächenelement $d\sigma$ einem beliebigen anderen Flächenelement $d\sigma'$ zugestrahlt wird. Die Entfernung r der beiden Flächenelemente sei groß gegen die Lineardimensionen jedes der Elemente, aber doch so klein, daß auf der Strecke r keine merkliche Absorption oder Zerstreuung der Strahlung stattfindet. Für diathermane Medien ist natürlich die letzte Bedingung gegenstandslos.

Nun gehen durch irgendeinen bestimmten Punkt von $d\sigma$ Strahlen nach allen Punkten von $d\sigma'$. Diese Strahlen bilden einen Kegel, dessen Spitze in $d\sigma$ liegt und dessen Öffnung gegeben ist durch:

$$d\Omega = \frac{d\sigma' \cos(\nu', r)}{r^2},$$

wobei ν' die Normale von $d\sigma'$ bedeutet und der Winkel (ν', r) spitz zu nehmen ist. Dieser Wert von $d\Omega$ ist bis auf kleine Größen höherer Ordnung unabhängig von der speziellen Lage der Spitze des Kegels auf $d\sigma$.

Bezeichnen wir weiter mit ν die entsprechend gerichtete Normale von $d\sigma$, so ergibt sich aus der Gleichung (6), da hier $\vartheta = (\nu, r)$ zu setzen ist, die gesuchte Strahlungsenergie:

$$K \cdot \frac{d\sigma \cdot d\sigma' \cdot \cos(\nu, r) \cdot \cos(\nu', r)}{r^2} \cdot dt \tag{17}$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung von der Schwingungszahl ν nach Gleichung (11):

$$\mathfrak{K}_\nu \, d\nu \cdot \frac{d\sigma \, d\sigma' \cos(\nu, r) \cos(\nu', r)}{r^2} \cdot dt. \tag{18}$$

Das Größenverhältnis der Flächenelemente $d\sigma$ und $d\sigma'$ zueinander ist dabei ganz beliebig, sie können von gleicher oder auch von verschiedener Größenordnung genommen werden, wenn nur r groß ist gegen die Lineardimensionen jedes der beiden Elemente. Nimmt man $d\sigma$ unendlich klein gegen $d\sigma'$, so divergieren die Strahlen von $d\sigma$ gegen $d\sigma'$; nimmt man aber $d\sigma$ unendlich groß gegen $d\sigma'$, so konvergieren sie von $d\sigma$ gegen $d\sigma'$.

§ 21. Da jeder Punkt von $d\sigma$ die Spitze eines nach $d\sigma'$ gehenden Strahlenkegels bildet, so besteht das ganze hier be-

trachtete, durch die Flächen $d\sigma$ und $d\sigma'$ bestimmte Strahlenbündel aus zweifach unendlich vielen Punktbündeln oder aus vierfach unendlich vielen Strahlen, welche alle in gleicher Weise für die Energiestrahlung in Betracht kommen. Ebensogut kann man sich das Strahlenbündel auch zusammengesetzt denken aus den Kegeln, welche von allen Punkten des Elementes $d\sigma$ ausgehend in je einem Punkte von $d\sigma'$ als Spitze konvergieren. Schneiden wir nun das ganze Strahlenbündel durch irgendeine Ebene in beliebiger Entfernung von den Elementen $d\sigma$ und $d\sigma'$, sei es zwischen ihnen oder außerhalb, so werden die Querschnitte der einzelnen Punktbündel im allgemeinen nicht dieselben sein, auch nicht annähernd, sondern sie werden sich teilweise überdecken, teilweise aber auseinanderfallen, so daß man von einem bestimmten Querschnitt des ganzen Strahlenbündels im Sinne einer gleichförmigen Bestrahlung desselben gar nicht reden kann. Nur wenn die Schnittebene mit $d\sigma$ oder mit $d\sigma'$ zusammenfällt, hat das Strahlenbündel einen bestimmten Querschnitt. Diese beiden Flächen spielen also in ihm eine ausgezeichnete Rolle; wir wollen sie die beiden „Brennflächen" des Bündels nennen.

In dem schon oben erwähnten speziellen Falle, daß eine der beiden Brennflächen unendlich klein ist gegen die andere, nimmt das ganze Strahlenbündel den Charakter eines Punktbündels an, insofern seine Gestalt nahezu die eines Kegels wird, der seine Spitze in der gegen die andere unendlich kleinen Brennfläche hat; und man kann dann auch in bestimmtem Sinne von einem Querschnitt des Bündels an irgendeiner Stelle im Raume sprechen. Ein solches, einem Kegel ähnlich sehendes Strahlenbündel nennen wir ein „Elementarbündel", und die unendlich kleine Brennfläche die erste Brennfläche des Elementarbündels. Die Strahlung erfolgt entweder konvergierend, auf die erste Brennfläche zu, oder divergierend, von der ersten Brennfläche fort. Alle in einem Medium fortschreitenden Strahlenbündel lassen sich auffassen als zusammengesetzt aus solchen Elementarbündeln, und wir können daher unseren künftigen Betrachtungen stets lauter Elementarbündel zugrunde legen, was wegen ihrer einfacheren Beschaffenheit viel bequemer ist.

Die Begrenzung eines Elementarbündels bei gegebener erster Brennfläche $d\sigma$ kann, außer durch die zweite Brennfläche $d\sigma'$,

auch durch die Größe des Öffnungswinkels $d\,\Omega$ festgelegt werden, unter welchem $d\sigma'$ von $d\sigma$ aus gesehen wird; während dagegen bei einem beliebigen Bündel, d. h. wenn die beiden Brennflächen von gleicher Größenordnung sind, die zweite Brennfläche nicht allgemein durch den Öffnungswinkel $d\,\Omega$ ersetzt werden kann, ohne daß das Bündel seinen Charakter wesentlich ändert. Denn wenn statt $d\sigma'$ die Größe und Richtung von $d\,\Omega$ (konstant für alle Punkte von $d\sigma$) gegeben ist, so bilden die von $d\sigma$ ausgehenden Strahlen nicht mehr das vorige Bündel, sondern vielmehr ein Elementarbündel, dessen erste Brennfläche $d\sigma$ ist und dessen zweite Brennfläche im Unendlichen liegt.

§ 22. Da die Energiestrahlung sich in dem Medium mit endlicher Geschwindigkeit q fortpflanzt, so befindet sich in einem endlichen Raumteile desselben ein endlicher Betrag von Energie; wir sprechen daher von der „räumlichen Strahlungsdichte" als dem Verhältnis der gesamten in einem Volumenelement enthaltenen Strahlungsenergie zu der Größe des Volumenelements. Berechnen wir nun die räumliche Strahlungsdichte u an irgendeiner Stelle des Mediums. Wenn wir an der betreffenden Stelle ein unendlich kleines Volumen v von beliebiger Form betrachten, so haben wir alle Strahlen zu berücksichtigen, welche das Volumenelement v durchkreuzen. Zu diesem Zwecke legen wir um irgend einen inneren Punkt O des Volumenelements als Mittelpunkt eine Kugelfläche vom Radius r, der groß ist gegen die Lineardimensionen von v, aber doch so klein, daß auf der Strecke r keine merkliche Schwächung der Strahlung durch Absorption oder Zerstreuung stattfindet (Fig. 1). Jeder Strahl, der das Volumen v trifft, kommt von einem Punkte der Kugelfläche her. Wenn wir also zunächst die Strahlen ins Auge fassen, welche von den Punkten eines bestimmten unendlich kleinen Elements $d\sigma$ der Kugelfläche ausgehend das Volumen v treffen, so erhalten wir daraus durch Summation über alle Elemente der Kugelfläche sämtliche in Betracht kommenden Strahlen, und jeden nur einmal.

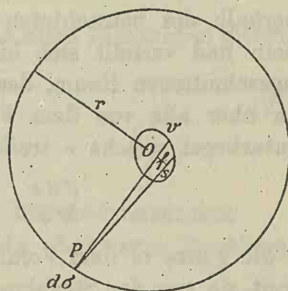


Fig. 1.

Berechnen wir daher zunächst den Beitrag, welchen das Flächenelement $d\sigma$ durch seine gegen das Volumen v gerichtete Strahlung zu der in v enthaltenen Strahlungsenergie liefert. Wir nehmen die Lineardimensionen von $d\sigma$ unendlich klein gegen die von v und betrachten den Strahlenkegel, der von einem in $d\sigma$ gelegenen Punkt P ausgehend das Volumen v trifft. Dieser Kegel zerfällt in unendlich viele unendlich dünne Elementarkegel, alle mit P als Spitze, deren jeder ein bestimmtes Stück von der Länge s aus dem Volumen v ausschneidet. Die Öffnung eines solchen Elementarkegels beträgt $\frac{f}{r^2}$, wenn f den senkrechten Querschnitt des Kegels in der Entfernung r von der Spitze bezeichnet. Nun braucht die Strahlung, um die Strecke s zurückzulegen, die Zeit:

$$\tau = \frac{s}{q}.$$

Während dieser Zeit τ gelangt nach der Gleichung (6), da $d\Omega$ hier gleich $\frac{f}{r^2}$ und ϑ gleich Null zu setzen ist, die Energiemenge:

$$\tau \, d\sigma \frac{f}{r^2} K = \frac{fs}{r^2 q} \cdot K \, d\sigma \tag{19}$$

innerhalb des betrachteten Elementarkegels in das Volumen v hinein und verteilt sich hier auf den von dem Elementarkegel ausgeschnittenen Raum, dessen Volumen fs beträgt. Summiert man über alle von dem Flächenelement $d\sigma$ ausgehenden Elementarkegel, welche v treffen, so erhält man

$$\frac{K \, d\sigma}{r^2 q} \cdot \sum fs = \frac{K \, d\sigma}{r^2 q} \cdot v$$

für die ganze in dem Volumen v befindliche strahlende Energie, soweit sie von der Strahlung durch das Flächenelement $d\sigma$ herrührt. Um die gesamte in v enthaltene Strahlungsenergie zu erhalten, hat man schließlich noch über alle Elemente $d\sigma$ der Kugelfläche zu integrieren. Dies liefert, wenn man den Öffnungswinkel $\frac{d\sigma}{r^2}$ des Kegels, dessen Spitze in O liegt, und der das Element $d\sigma$ aus der Kugelfläche ausschneidet, mit $d\Omega$ bezeichnet:

$$\frac{v}{q} \cdot \int K \, d\Omega$$

und als gesuchte räumliche Strahlungsdichte, durch Division mit v:

$$u = \frac{1}{q} \cdot \int K \, d\,\Omega. \tag{20}$$

Da r hier ganz fortgefallen ist, so kann man unter K einfach die Strahlungsintensität in dem Punkte O selber verstehen. Bei der Integration ist zu beachten, daß K im allgemeinen von der Richtung (ϑ, φ) abhängt.

Für gleichmäßige Strahlung nach allen Richtungen ist K konstant, und man erhält:

$$u = \frac{4\pi K}{q} \tag{21}$$

§ 23. Wie von der räumlichen Dichte der Gesamtstrahlung u, so spricht man auch von der räumlichen Dichte der Strahlung einer bestimmten Schwingungszahl $\mathfrak{u}_\nu$, indem man die spektrale Zerlegung vornimmt:

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}_\nu \, d\nu. \tag{22}$$

Dann ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (20) und (9):

$$\mathfrak{u}_\nu = \frac{1}{q} \int (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu') \, d\,\Omega \tag{23}$$

und hieraus für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung:

$$\mathfrak{u}_\nu = \frac{8\pi \mathfrak{K}_\nu}{q}. \tag{24}$$

Zweites Kapitel. Strahlung beim thermodynamischen Gleichgewicht. Kirchhoffsches Gesetz. Schwarze Strahlung.

§ 24. Wir wollen jetzt die im vorigen Kapitel aufgestellten Sätze auf den speziellen Fall des thermodynamischen Gleichgewichts anwenden und stellen daher an die Spitze der folgenden Überlegungen die aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik fließende Folgerung: Ein System ruhender Körper von beliebiger Natur, Form und Lage, welches von einer festen, für Wärme undurchlässigen Hülle umschlossen ist, geht, bei beliebig gewähltem Anfangszustand, im Laufe der Zeit in einen

Dauerzustand über, bei welchem die Temperatur in allen Körpern des Systems die nämliche ist. Dies ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand, in welchem die Entropie des Systems unter allen Werten, die sie vermöge der durch die Anfangsbedingungen gegebenen Gesamtenergie anzunehmen vermag, einen Maximalwert besitzt, von welchem aus daher keine weitere Vermehrung der Entropie mehr möglich ist.

Es kann in gewissen Fällen vorkommen, daß unter den gegebenen Bedingungen die Entropie nicht ein einziges, sondern mehrere verschiedene Maxima annehmen kann, von denen dann eins das absolute ist, während die übrigen nur relative Bedeutung haben.[1] In diesen Fällen stellt jeder Zustand, der einem Maximalwerte der Entropie entspricht, einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand des Systems dar. Aber nur derjenige unter ihnen, der dem absolut größten Wert der Entropie entspricht, bezeichnet das absolut stabile Gleichgewicht. Die übrigen sind alle in gewissem Sinne labil, insofern eine geeignete, wenn auch minimale Störung des Gleichgewichts eine dauernde Veränderung des Systems in Richtung nach dem absolut stabilen Gleichgewicht hin veranlassen kann. Ein Beispiel hierfür bietet ein in ein festes Gefäß eingeschlossener Dampf im Zustand der Übersättigung, oder irgendeine explosible Substanz. Auch bei den Strahlungsvorgängen werden wir Beispiele solcher labilen Gleichgewichte antreffen (§ 52).

§ 25. Wir setzen nun wieder, wie im vorigen Kapitel, homogene isotrope Medien voraus, deren Zustand nur von der Temperatur abhängt, und fragen nach den Gesetzen, denen die Strahlungsvorgänge in ihnen gehorchen müssen, wenn sie mit der im vorigen Paragraph angeführten Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik im Einklang sein sollen. Das Mittel zur Beantwortung dieser Frage gibt uns die Untersuchung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes eines oder mehrerer solcher Medien, unter Benutzung der im vorigen Kapitel aufgestellten Begriffe und Sätze.

Wir beginnen mit dem einfachsten Fall: einem einzigen Medium, welches nach allen Richtungen des Raumes sehr weit

---

[1] Vgl. z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit & Comp., 1911, § 165 und § 189ff.

ausgedehnt ist, und, wie alle hier betrachteten Systeme, von einer festen, für Wärme undurchlässigen Hülle umschlossen wird. Das Medium besitze, wie wir vorläufig annehmen wollen, einen endlichen Absorptionskoeffizienten, einen endlichen Emissionskoeffizienten und einen endlichen Zerstreuungskoeffizienten.

Betrachten wir nun zunächst solche Stellen des Mediums, welche von der Oberfläche sehr weit entfernt liegen. Hier wird der Einfluß der Oberfläche jedenfalls verschwindend klein sein und wir werden wegen der Homogenität und Isotropie des Mediums schließen müssen, daß im thermodynamischen Gleichgewichtszustand die Wärmestrahlung überall und nach allen Richtungen von gleicher Beschaffenheit ist, oder daß $\mathfrak{K}_\nu$, die spezifische Strahlungsintensität eines geradlinig polarisierten Strahles von der Schwingungszahl ν (§ 17), unabhängig ist vom Azimut der Polarisation, von der Richtung des Strahles und vom Orte. Daher entspricht auch jedem von einem Flächenelement $d\sigma$ ausgehenden, innerhalb eines Elementarkegels $d\Omega$ divergierenden Strahlenbündel ein genau gleiches und entgegengesetzt gerichtetes innerhalb des nämlichen Elementarkegels gegen das Flächenelement hin konvergierendes Bündel.

Nun erfordert die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts, daß die Temperatur überall gleich und unveränderlich ist, daß also in jedem Volumenelement des Mediums während einer beliebigen Zeit ebensoviel strahlende Wärme absorbiert wie emittiert wird. Denn da wegen der Gleichmäßigkeit der Temperatur keinerlei Wärmeleitung stattfindet, wird die Körperwärme lediglich durch die Wärmestrahlung beeinflußt. Das Phänomen der Zerstreuung spielt bei dieser Bedingung keine Rolle; denn die Zerstreuung betrifft nur eine Richtungsänderung der gestrahlten Energie, nicht aber Erzeugung oder Vernichtung derselben. Wir berechnen daher die in der Zeit dt von einem Volumenelement v emittierte und absorbierte Energie.

Die emittierte Energie beträgt nach Gleichung (2):

$$dt \cdot v \cdot 8\pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu \, d\nu,$$

wobei der Emissionskoeffizient ε_ν des Mediums außer von seiner chemischen Natur nur von der Schwingungszahl ν und von der Temperatur abhängt.

§ 26. Zur Berechnung der absorbierten Energie bedienen wir uns der nämlichen Betrachtung, wie die, welche durch die Fig. 1 (§ 22) illustriert wurde, und behalten auch die dortigen Bezeichnungen bei. Die von dem Volumenelement v in der Zeit dt absorbierte Energiestrahlung ergibt sich, wenn wir die Intensitäten aller das Element v durchkreuzenden Strahlen betrachten und von jedem dieser Strahlen den in v absorbierten Bruchteil berücksichtigen. Nun besitzt der von $d\sigma$ ausgehende, aus dem Volumen v den Teil fs ausschneidende Elementarstrahlenkegel nach (19) die Intensität (Energiestrahlung in der Zeiteinheit)

$$d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \cdot K$$

oder in spektraler Zerlegung nach (12):

$$2\, d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \cdot \int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu\, d\nu.$$

Die Intensität eines monochromatischen Strahles ist daher:

$$2\, d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \cdot \mathfrak{K}_\nu\, d\nu.$$

Der Betrag der auf der Strecke s in der Zeit dt absorbierten Energie dieses Strahles ist daher nach (4):

$$dt \cdot \alpha_\nu s \cdot 2\, d\sigma \frac{f}{r^2} \mathfrak{K}_\nu\, d\nu,$$

und die ganze aus dem Elementarstrahlenkegel absorbierte Energie beträgt, durch Integration über alle Schwingungszahlen:

$$dt \cdot 2\, d\sigma \frac{fs}{r^2} \int_0^\infty \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu\, d\nu.$$

Summiert man diesen Ausdruck erstens über die verschiedenen Querschnitte f der von $d\sigma$ ausgehenden, das Volumen v treffenden Elementarstrahlenkegel, wobei zu beachten, daß $\sum fs = v$, und zweitens über alle Elemente $d\sigma$ der Kugelfläche vom Radius r, wobei $\int \frac{d\sigma}{r^2} = 4\pi$, so erhält man als Ausdruck für die gesamte in der Zeit dt vom Volumenelement v absorbierte strahlende Energie:

(25) $$dt \cdot v \cdot 8\pi \int_0^\infty \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu\, d\nu$$

und durch Gleichsetzen mit der emittierten Energie:

$$\int_0^\infty \varepsilon_\nu \, d\nu = \int_0^\infty \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu . \tag{25a}$$

Diese Beziehung läßt sich noch spektral zerlegen. Denn die Gleichheit der emittierten und der absorbierten Energie beim thermodynamischen Gleichgewicht gilt nicht nur für die Gesamtstrahlung des ganzen Spektrums, sondern auch, wie sich leicht einsehen läßt, für jede monochromatische Strahlung. Da nämlich die Größen ε_ν, α_ν und $\mathfrak{K}_\nu$ unabhängig vom Orte sind, so würde, wenn für eine einzelne Farbe die absorbierte Energie der emittierten nicht gleich wäre, überall im ganzen Medium eine fortwährende Zunahme oder Abnahme der Energiestrahlung der betreffenden Farbe, auf Kosten anderer Farben, stattfinden, was der Bedingung widerspricht, daß $\mathfrak{K}_\nu$ für jede einzelne Schwingungszahl sich mit der Zeit nicht ändert.[1] Es gilt also auch für jede Schwingungszahl die Beziehung:

$$\varepsilon_\nu = \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu \tag{26}$$

oder:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}, \tag{27}$$

d. h. *im Innern eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums ist die spezifische Strahlungsintensität einer bestimmten Schwingungszahl gleich dem Quotienten aus dem Emissionskoeffizienten und dem Absorptionskoeffizienten des Mediums für diese Schwingungszahl.*

§ 27. Da ε_ν und α_ν außer von der Natur des Mediums nur von der Temperatur und der Schwingungszahl ν abhängen, so ist mithin auch die Strahlungsintensität einer bestimmten Farbe beim thermodynamischen Gleichgewicht durch die Natur

---

[1] Gegen diesen Schluß darf man nicht den Einwand geltend machen, daß es unzulässig ist, aus der Gleichheit zweier Summen auf die Gleichheit der einzelnen Summanden zu schließen. Denn in dem vorliegenden Falle kommt zu der Gleichung (25a) noch die weitere Bedingung hinzu, daß die Veränderung der Strahlungsintensität einer einzelnen Farbe nur durch Emission oder Absorption dieser Farbe erfolgen kann, daß also eine *direkte* Umwandlung der Strahlungsintensität einer Farbe in die einer anderen Farbe unmöglich ist.

des Mediums und durch die Temperatur vollständig bestimmt. Eine Ausnahme bildet jedoch der Fall, daß $\alpha_\nu = 0$, d. h. daß das Medium die betreffende Farbe gar nicht absorbiert. Da $\mathfrak{K}_\nu$ nicht unendlich groß werden kann, so folgt zunächst, daß dann auch $\varepsilon_\nu = 0$, d. h. ein Medium emittiert keine Farbe, welche es nicht absorbiert. Ferner aber erkennt man, daß, wenn sowohl ε als auch α verschwinden, die Gleichung (26) durch jeden Wert von $\mathfrak{K}$ befriedigt wird. *In einem für eine bestimmte Farbe diathermanen Medium kann bei jeder beliebigen Strahlungsintensität der betreffenden Farbe thermodynamisches Gleichgewicht bestehen.*

Hier haben wir schon ein Beispiel für die oben (§ 24) besprochenen Fälle, in denen bei gegebener Gesamtenergie eines von einer festen adiabatischen Hülle umschlossenen Systems mehrere Gleichgewichtszustände möglich sind, entsprechend mehreren relativen Maxima der Entropie. Denn da die Strahlungsintensität der betreffenden Farbe im thermodynamischen Gleichgewicht ganz unabhängig ist von der Temperatur des für sie diathermanen Mediums, so läßt sich die gegebene Gesamtenergie ganz beliebig auf die Strahlung jener Farbe und auf die Körperwärme verteilen, ohne daß das thermodynamische Gleichgewicht unmöglich wird. Unter allen diesen Verteilungen gibt es aber eine ganz bestimmte, dem absoluten Maximum der Entropie entsprechende, welche das absolut stabile Gleichgewicht bezeichnet und welche, im Gegensatz zu den übrigen, in gewissem Sinne labilen Zuständen, die Eigenschaft besitzt, durch keinerlei minimale Störung eine merkliche Änderung zu erleiden. In der Tat werden wir unten (§ 48) sehen, daß unter den unendlich vielen Werten, deren der Quotient $\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ fähig ist, wenn Zähler und Nenner beide verschwinden, ein ausgezeichneter, in bestimmter Weise von der Natur des Mediums, der Schwingungszahl ν und der Temperatur abhängiger Wert existiert, den man als die stabile Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ in dem für die Schwingungszahl ν diathermanen Medium bei der betreffenden Temperatur zu bezeichnen hat.

Was hier von einem für eine bestimmte Strahlenart diathermanen Medium gesagt ist, das gilt ebenso vom absoluten Vakuum, als einem für sämtliche Strahlenarten diathermanen

Medium, nur daß man hier nicht mehr von der Körperwärme und von der Temperatur des Mediums sprechen kann.

Fürs erste wollen wir aber von dem speziellen Falle der Diathermansie wieder ganz absehen und voraussetzen, daß alle betrachteten Medien einen endlichen Absorptionskoeffizienten besitzen.

§ 28. Widmen wir nun auch noch dem Vorgang der Zerstreuung beim thermodynamischen Gleichgewicht eine kurze Betrachtung. Jeder Strahl, der das Volumenelement v trifft, erleidet dortselbst eine gewisse Schwächung seiner Intensität außer durch Absorption auch noch dadurch, daß ein gewisser Bruchteil seiner Energie nach anderen Richtungen abgelenkt wird. Der Betrag der gesamten in der Zeit dt vom Volumenelement v von allen Richtungen des Raumes aufgefangenen und durch Zerstreuung abgelenkten Energiestrahlung berechnet sich auf Grund des Ausdruckes (3) genau in derselben Weise wie der der absorbierten Energiestrahlung in § 26, und wir erhalten daher für ihn, wie in (25):

$$dt \cdot v \cdot 8\pi \int_0^\infty \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu. \tag{28}$$

Die Frage nach dem Verbleib dieser Energie läßt sich ebenfalls leicht beantworten. Denn wegen der Isotropie des Mediums muß die vom Volumenelement v ausgehende Strahlung der dortselbst zerstreuten Energie (28), ebenso wie die Einstrahlung, nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgen. Dies ergibt für denjenigen Teil der vom Element v durch Zerstreuung ausgesandten Energie, welcher durch den Öffnungswinkel $d\Omega$ ausgestrahlt wird, durch Multiplikation mit $\frac{d\Omega}{4\pi}$:

$$2\, dt\, v\, d\Omega \int_0^\infty \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung:

$$dt\, v\, d\Omega \cdot \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu. \tag{29}$$

Dabei ist allerdings wohl zu beachten, daß diese Gleichmäßigkeit der Ausstrahlung nach allen Richtungen nur für alle das Element v treffenden Strahlen zusammengenommen gilt, denn ein einzelner Strahl wird, auch in einem isotropen Medium,

nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität und Polarisation zerstreut (vgl. § 8 am Schluß).

Auf diese Weise ergibt sich, daß beim thermodynamischen Strahlungsgleichgewicht im Innern des Mediums der Vorgang der Zerstreuung im ganzen überhaupt keinen Effekt hervorbringt. Die von allen Seiten auf ein Volumenelement auffallende und dort wieder nach allen Seiten zerstreute Strahlung verhält sich genau ebenso, als ob sie ohne jede Modifikation durch das Volumenelement direkt hindurchgegangen wäre. Was ein Strahl durch Zerstreuung an Energie verliert, das gewinnt er wieder durch Zerstreuung anderer Strahlen.

§ 29. Wir wollen nun die Strahlungsvorgänge im Innern eines sehr weit ausgedehnten, im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen homogenen isotropen Mediums noch von einem anderen Standpunkt aus betrachten, indem wir nicht mehr ein bestimmtes Volumenelement, sondern ein bestimmtes Strahlenbündel, und zwar ein Elementarbündel (§ 21) ins Auge fassen. Dasselbe sei charakterisiert durch die unendlich kleine Brennfläche $d\sigma$ beim Punkte O (Fig. 2), senkrecht zur Achse des Bündels, und durch den Öffnungswinkel $d\,\Omega$, und die Strahlung erfolge gegen die Brennfläche hin in der Richtung des Pfeiles. Wir betrachten ausschließlich nur solche Strahlen, welche diesem Bündel angehören.

Fig. 2.

Die in der Zeiteinheit durch $d\sigma$ hindurchtretende Energie monochromatischer geradlinig polarisierter Strahlung des betrachteten Bündels ist nach (11), da hier $dt = 1$, und $\vartheta = 0$ zu setzen ist:

$$d\sigma \cdot d\,\Omega \cdot \mathfrak{K}_\nu \, d\nu. \tag{30}$$

Dieser nämliche Wert gilt auch für die Energie, welche durch irgendeinen anderen Querschnitt des Bündels hindurch der Brennfläche $d\sigma$ zugestrahlt wird. Denn erstens ist $\mathfrak{K}_\nu \, d\nu$ überall gleich groß (§ 25), und zweitens besitzt auch das Produkt aus irgendeinem senkrechten Querschnitt des Bündels und dem Öffnungswinkel, unter dem die Brennfläche $d\sigma$ von diesem Querschnitte aus gesehen wird, den konstanten Wert $d\sigma \cdot d\,\Omega$, da die Größe des

Querschnittes sich mit der Entfernung von der Spitze O des Bündels in demselben Maße vergrößert, wie die jenes Öffnungswinkels sich verkleinert. Die Strahlung innerhalb des Bündels erfolgt also genau ebenso, als ob das Medium vollkommen diatherman wäre.

Andererseits modifiziert sich aber die Strahlung auf ihrer Bahn fortwährend durch die Einflüsse der Emission, der Absorption und der Zerstreuung. Wir wollen uns von dem Betrage dieser Wirkungen im einzelnen Rechenschaft geben.

§ 30. Ein Raumelement des Strahlenbündels, welches begrenzt ist durch zwei Querschnitte in den Entfernungen r_0 (beliebig groß) und $r_0 + d r_0$ von der Spitze O, und welches daher das Volumen $d r_0 \cdot r_0^2 d\,\Omega$ besitzt, emittiert gegen die bei O gelegene Brennfläche $d\sigma$ in der Zeiteinheit eine Energiemenge E monochromatischer geradlinig polarisierter Strahlung, welche man aus der Gleichung (1) erhält, wenn man in jener Gleichung setzt:

$$dt = 1, \qquad d\tau = d r_0 \cdot r_0^2 d\,\Omega, \qquad d\,\Omega = \frac{d\sigma}{r_0^2}$$

und den Zahlenfaktor 2 unterdrückt; also die Energie:

$$E = d r_0 \cdot d\,\Omega \cdot d\sigma \cdot \varepsilon_\nu\, d\nu. \tag{31}$$

Aber von dieser Energie E kommt nur ein Teilbetrag E_0 in O an, da auf jeder unendlich kleinen Wegstrecke s, welche sie bis O zurückzulegen hat, durch Absorption und Zerstreuung der Bruchteil $(\alpha_\nu + \beta_\nu)s$ verloren geht. Ist nämlich E_r derjenige Teil der Energie E, welcher in dem um die Strecke $r (< r_0)$ von O entfernten Querschnitt ankommt, so haben wir, für $s = dr$:

$$E_{r+dr} - E_r = E_r \cdot (\alpha_\nu + \beta_\nu)\, dr$$

oder:

$$\frac{d E_r}{dr} = E_r(\alpha_\nu + \beta_\nu).$$

Integriert:

$$E_r = E e^{(\alpha_\nu + \beta_\nu)(r - r_0)},$$

da für $r = r_0$ $E_r = E$ durch die Gleichung (31) gegeben ist.

Hieraus folgt für $r = 0$ die in O ankommende, von dem Raumelement bei r_0 emittierte Energie:

$$E_0 = E e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0} = d r_0 \cdot d\,\Omega \cdot d\sigma\, \varepsilon_\nu\, e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0} d\nu. \tag{32}$$

Alle Raumelemente des Strahlenbündels zusammen liefern also durch ihre Emission die in $d\sigma$ ankommende Energie:

$$(33)\qquad d\Omega\cdot d\sigma\cdot d\nu\,\varepsilon_\nu\cdot\int_0^\infty d r_0\cdot e^{-(\alpha_\nu+\beta_\nu)r_0} = d\Omega\cdot d\sigma\cdot\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu+\beta_\nu}\,d\nu.$$

§ 31. Wäre gar keine Zerstreuung der Strahlung wirksam, so müßte die gesamte in $d\sigma$ ankommende Energie sich zusammensetzen aus den von den einzelnen Raumelementen des Strahlenbündels emittierten Energiebeträgen, unter Berücksichtigung der Verluste, die unterwegs durch Absorption eintreten, und in der Tat sind für $\beta_\nu = 0$ die Ausdrücke (33) und (30) identisch, wie ein Vergleich mit (27) zeigt. Im allgemeinen ist aber (30) größer als (33), weil die in $d\sigma$ ankommende Energie auch noch Strahlen enthält, welche gar nicht innerhalb des Strahlenbündels, sondern irgendwo anders emittiert, und später durch Zerstreuung in das betrachtete Strahlenbündel hineingeraten sind. In der Tat: die Raumelemente des Strahlenbündels zerstreuen nicht nur die innerhalb des Bündels fortschreitende Strahlung nach außen, sondern sie sammeln auch Strahlen, die von außen kommen, in das Bündel hinein, und zwar ergibt sich die von dem Raumelement bei r_0 auf diese Weise gesammelte Strahlung E', wenn man in dem Ausdruck (29) setzt:

$$dt = 1, \qquad v = dr_0\cdot d\Omega\, r_0^2, \qquad d\Omega = \frac{d\sigma}{r_0^2},$$

$$E' = dr_0\, d\Omega\, d\sigma\, \beta_\nu\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu$$

Diese Energie kommt zu der von dem Raumelement emittierten oben in (31) berechneten Energie E hinzu, so daß man für die gesamte in dem Raumelement bei r_0 in das Strahlenbündel neu eintretende Energie erhält:

$$E + E' = dr_0\, d\Omega\, d\sigma\,(\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu)\, d\nu.$$

Von dieser Energie kommt, analog (32), in O der Betrag an:

$$dr_0\, d\Omega\, d\sigma\,(\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu)\, d\nu\cdot e^{-r_0(\alpha_\nu+\beta_\nu)}$$

und alle Raumelemente des Strahlenbündels zusammen liefern durch Emission und Sammlung zerstreuter Strahlung unter Berücksichtigung der unterwegs durch Absorption und Zerstreuung eintretenden Verluste die in $d\sigma$ ankommende Energie:

$$d\,\Omega\,d\,\sigma\,(\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu)\,d\,\nu \cdot \int_0^\infty d\,r_0 \cdot e^{-r_0(\alpha_\nu + \beta_\nu)} = d\,\Omega\,d\,\sigma \cdot \frac{\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu}{\alpha_\nu + \beta_\nu}\,d\,\nu,$$

welche nun in der Tat genau gleich dem Ausdruck (30) ist, wie man durch Vergleichung mit (26) erkennt.

§ 32. Die im vorhergehenden abgeleiteten Sätze über den Strahlungszustand beim thermodynamischen Gleichgewicht eines homogenen isotropen Mediums gelten zunächst nur für solche Stellen des Mediums, welche von der Oberfläche sehr weit entfernt liegen, weil nur für diese die Strahlung von vornherein als unabhängig vom Orte und von der Richtung angenommen werden darf. Indessen zeigt eine einfache Überlegung, daß der in (27) berechnete, nur von der Temperatur und von der Natur des Mediums abhängige Wert von $\mathfrak{K}_\nu$ auch bis unmittelbar an die Oberfläche des Mediums den Betrag der Strahlungsintensität der betreffenden Schwingungszahl nach jeder beliebigen Richtung angibt. Denn beim thermodynamischen Gleichgewicht muß jeder Strahl genau die nämliche Intensität besitzen wie der gerade entgegengesetzte Strahl, weil sonst durch die Strahlung ein einseitiger Transport von Energie bedingt werden würde. Fassen wir also einen von der Oberfläche des Mediums herkommenden, in das Innere hinein gerichteten Strahl ins Auge, so muß derselbe die nämliche Intensität besitzen wie der gerade entgegengesetzte, aus dem Innern kommende Strahl, und daraus folgt ohne weiteres, daß *der gesamte Strahlungszustand des Mediums an der Oberfläche der nämliche ist wie im Innern*.

§ 33. Während also die von einem Element der Oberfläche ausgehende, nach dem Innern des Mediums gerichtete Strahlung in jeder Beziehung gleich ist der von irgend einem gleichgroßen und gleichgerichteten im Innern gelegenen Flächenelement ausgehenden Strahlung, so hat sie doch eine andere Vorgeschichte als diese, sie rührt nämlich, da die Oberfläche des Mediums als für Wärme undurchlässig vorausgesetzt ist, lediglich her von der Reflexion der aus dem Innern kommenden Strahlung an der Oberfläche. Im einzelnen kann dies in sehr verschiedener Weise geschehen, je nachdem die Oberfläche als glatt, also in diesem Falle als spiegelnd, oder als rauh, etwa als weiß (§ 10) vorausgesetzt ist. Im ersteren Falle entspricht jedem auf die

Oberfläche auftreffenden Strahlenbündel ein ganz bestimmtes symmetrisch dazu gelegenes reflektiertes von der nämlichen Intensität, im zweiten Falle aber zersplittert sich jedes einzelne auftreffende Strahlenbündel in unendlich viele reflektierte Strahlenbündel von verschiedener Richtung, Intensität und Polarisation, doch immer so, daß die von allen Seiten mit gleicher Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ auf ein Oberflächenelement auftreffenden Bündel in ihrer Gesamtheit wieder eine gleichmäßige von der Oberfläche in das Innere des Mediums gerichtete Strahlung von der nämlichen Helligkeit $\mathfrak{K}_\nu$ liefern.

§ 34. Nun bietet es keine Schwierigkeit mehr, die im § 25 gemachte Voraussetzung aufzuheben, daß das betrachtete Medium nach allen Richtungen des Raumes sehr weit ausgedehnt ist. Denn wenn in unserem Medium der thermodynamische Gleichgewichtszustand allenthalben eingetreten ist, so wird nach den Ergebnissen des letzten Paragraphen das Gleichgewicht in keiner Weise gestört, wenn man in dem Medium beliebig viele feste für Wärme undurchlässige, glatte oder rauhe, Flächen angebracht denkt. Hierdurch wird das ganze System in eine beliebig große Anzahl vollkommen abgeschlossener Einzelsysteme zerlegt, deren jedes so klein gewählt werden kann, als es die allgemeinen in § 2 ausgesprochenen Beschränkungen überhaupt gestatten. Daraus geht hervor, daß der in (27) gegebene Wert der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ auch für das thermodynamische Gleichgewicht einer in einem beliebig kleinen und beliebig geformten Raume eingeschlossenen Substanz Gültigkeit besitzt.

§ 35. Von dem aus einer einzigen homogenen isotropen Substanz bestehenden System gehen wir jetzt über zu einem aus zwei verschiedenen aneinander grenzenden homogenen isotropen Substanzen bestehenden System, das wiederum von einer festen für Wärme undurchlässigen Hülle begrenzt ist, und betrachten den Strahlungszustand beim thermodynamischen Gleichgewicht, zunächst wieder unter der Voraussetzung, daß beide Medien räumlich sehr weit ausgedehnt sind. Da das Gleichgewicht in Nichts gestört wird, wenn man die Trennungsfläche der beiden Substanzen sich einen Augenblick durch eine für Wärmestrahlung ganz undurchlässige Fläche ersetzt denkt, so gelten für eine jede der beiden Substanzen einzeln alle Sätze

der letzten Paragraphen. Die spezifische Strahlungsintensität der Schwingungszahl ν, nach einer beliebigen Ebene polarisiert, im Innern der ersten Substanz (der oberen in Fig. 3) sei $\mathfrak{K}_\nu$, die im Innern der zweiten Substanz $\mathfrak{K}_\nu'$, wie wir überhaupt die auf die zweite Substanz bezüglichen Größen durch einen hinzugefügten Strich markieren wollen. Beide Größen $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, hängen gemäß Gleichung (27) außer von der Temperatur und der Schwingungszahl ν nur von der Natur der beiden Substanzen ab, *und zwar gelten diese Werte der Strahlungsintensität bis unmittelbar an die Grenzfläche der Substanzen, sind also ganz unabhängig von der Beschaffenheit dieser Fläche.*

§ 36. Wir nehmen nun zunächst die Grenzfläche der beiden Medien als glatt (§ 9) an. Dann spaltet sich jeder aus dem ersten Medium kommende auf die Grenzfläche treffende Strahl in zwei Strahlen: den reflektierten und den durchgelassenen.

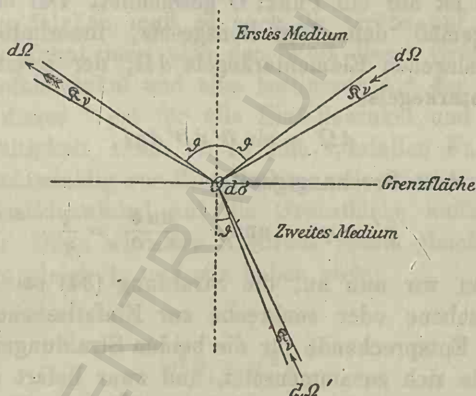


Fig. 3.

Die Richtungen dieser beiden Strahlen variieren nach Maßgabe des Einfallswinkels und der Farbe des einfallenden Strahles, die Intensitäten außerdem nach Maßgabe seiner Polarisation. Bezeichnen wir mit ϱ (Reflexionskoeffizient) den Betrag der reflektierten, und infolgedessen mit $1 - \varrho$ den Betrag der durchgelassenen Strahlungsenergie im Verhältnis zur auffallenden Energie, so ist ϱ vom Einfallswinkel, von der Schwingungszahl und von der Polarisation des auffallenden Strahles abhängig.

Entsprechendes gilt von ϱ', dem Reflexionskoeffizienten für einen aus dem zweiten Medium kommenden auf die Grenzfläche treffenden Strahl.

Nun ist die Energie der monochromatischen geradlinig polarisierten Strahlung von der Schwingungszahl ν von einem Element $d\sigma$ der Grenzfläche aus innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Richtung nach dem ersten Medium (s. den gefiederten Pfeil oben links in Fig. 3) für die Zeit dt nach (11):

(34) $$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu,$$

wobei:

(35) $$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Diese Energie wird geliefert durch die beiden Strahlen, welche aus dem ersten bzw. zweiten Medium kommend von dem Flächenelement $d\sigma$ in entsprechender Richtung reflektiert bzw. durchgelassen werden (s. die ungefiederten Pfeile. Von dem Flächenelement $d\sigma$ ist nur ein Punkt O gezeichnet). Der erstere Strahl verläuft, gemäß dem Reflexionsgesetz, innerhalb des symmetrisch gelegenen Elementarkegels $d\Omega$, der zweite innerhalb des Elementarkegels:

(36) $$d\Omega' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi',$$

wobei nach dem Brechungsgesetz:

(37) $$\varphi' = \varphi \quad \text{und} \quad \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta'} = \frac{q}{q'}.$$

Nehmen wir nun an, die Strahlung (34) sei entweder in der Einfallsebene oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, so gilt das Entsprechende für die beiden Strahlungen, aus deren Energien sie sich zusammensetzt, und zwar liefert die aus dem ersten Medium kommende, von $d\sigma$ reflektierte Strahlung den Beitrag:

(38) $$\varrho \cdot dt \cdot d\sigma \cos\vartheta \cdot d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu$$

und die aus dem zweiten Medium kommende, von $d\sigma$ durchgelassene Strahlung den Beitrag:

(39) $$(1-\varrho') \cdot dt \cdot d\sigma \cos\vartheta' \cdot d\Omega'\, \mathfrak{K}'_\nu\, d\nu.$$

Die Größen dt, $d\sigma$, ν und $d\nu$ sind hier ohne Strich hingeschrieben, weil sie in beiden Medien die nämlichen Werte besitzen.

Addiert man die Ausdrücke (38) und (39) und setzt die Summe gleich dem Ausdruck (34), so ergibt sich:

$$\varrho \cos \vartheta \cdot d\,\Omega\,\mathfrak{K}_\nu + (1 - \varrho') \cdot \cos \vartheta'\, d\,\Omega'\,\mathfrak{K}_\nu' = \cos \vartheta \cdot d\,\Omega\,\mathfrak{K}_\nu .$$

Nun ist nach (37)

$$\frac{\cos \vartheta\, d\,\vartheta}{q} = \frac{\cos \vartheta'\, d\,\vartheta'}{q'}$$

und weiter durch Berücksichtigung von (35) und (36):

$$d\,\Omega' \cos \vartheta' = \frac{d\,\Omega \cos \vartheta \cdot q'^2}{q^2} .$$

Folglich ergibt sich:

$$\varrho\,\mathfrak{K}_\nu + (1 - \varrho') \frac{q'^2}{q^2} \mathfrak{K}_\nu' = \mathfrak{K}_\nu$$

oder:

$$\frac{\mathfrak{K}_\nu}{\mathfrak{K}_\nu'} \cdot \frac{q^2}{q'^2} = \frac{1 - \varrho'}{1 - \varrho} .$$

§ 37. In der letzten Gleichung ist die Größe auf der linken Seite unabhängig vom Einfallswinkel ϑ und von der Art der Polarisation; folglich muß es auch die Größe auf der rechten Seite sein. Kennt man also den Wert dieser Größe für einen einzigen Einfallswinkel und eine bestimmte Art der Polarisation, so besitzt dieser Wert für alle Einfallswinkel und alle Polarisationen Gültigkeit. Nun ist in dem speziellen Falle, daß die Strahlen rechtwinklig zur Einfallsebene polarisiert sind und unter dem Polarisationswinkel auf die Grenzfläche auffallen, $\varrho = 0$ und $\varrho' = 0$. Dann wird der Ausdruck rechts gleich 1; also ist er allgemein gleich 1, und wir haben stets:

$$\varrho = \varrho' \tag{40}$$

und:

$$q^2\,\mathfrak{K}_\nu = q'^2\,\mathfrak{K}_\nu' . \tag{41}$$

§ 38. Die erste dieser beiden Beziehungen, welche besagt, daß der Reflexionskoeffizient der Grenzfläche nach beiden Seiten hin der nämliche ist, bildet den speziellen Ausdruck eines allgemeinen zuerst von Helmholtz[1] ausgesprochenen Reziprozitäts-

[1] H. v. Helmholtz, Handbuch der Physiologischen Optik. 1. Lieferung. Leipzig, Leop. Voss, 1856, p. 169. Vgl. auch Helmholtz' Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz, Leipzig. J. A. Barth, 1903, p. 161. Die dort für besondere Fälle gemachten Einschränkungen des Reziprozitätssatzes sind hier gegenstandslos, da es sich hier nur um Temperaturstrahlung (§ 7) handelt.

satzes, wonach der Intensitätsverlust, welchen ein Strahl von bestimmter Farbe und Polarisation auf seinem Wege durch irgend welche Medien infolge von Reflexion, Brechung, Absorption, Zerstreuung erleidet, genau gleich ist dem Intensitätsverlust, welchen ein Strahl von entsprechender Intensität, Farbe und Polarisation auf dem gerade entgegengesetzten Wege erleidet. Daraus folgt unmittelbar, daß die auf die Grenzfläche zweier Medien auffallende Strahlung stets nach beiden Seiten hin gleich gut hindurchgelassen bzw. reflektiert wird, für jede Farbe, Richtung und Polarisation.

§ 39. Die zweite Beziehung (41) bringt die in den beiden Substanzen bestehenden Strahlungsintensitäten miteinander in Zusammenhang, sie besagt nämlich, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht die spezifischen Strahlungsintensitäten einer bestimmten Schwingungszahl in beiden Medien sich umgekehrt verhalten wie die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten oder direkt wie die Quadrate der Brechungsexponenten.[1]

Substituiert man für $\mathfrak{K}_\nu$ seinen Wert aus (27), so kann man auch sagen: Die Größe:

$$q^2 \mathfrak{K}_\nu = q^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu} \tag{42}$$

hängt nicht ab von der Natur der Substanz, ist also eine universelle Funktion der Temperatur T und der Schwingungszahl ν.

Der hohe Wert dieses Satzes beruht offenbar darauf, daß er eine Eigenschaft der Strahlung angibt, die für alle Körper in der Natur gleichmäßig gilt, und die daher nur an einem einzigen ganz beliebig ausgewählten Körper bekannt zu sein braucht, um sogleich vollständig allgemein ausgesprochen werden zu können. Die hierdurch gebotene Möglichkeit werden wir später benutzen, um jene universelle Funktion wirklich zu berechnen.

§ 40. Nun fassen wir den weiteren Fall ins Auge, daß die Grenzfläche der beiden Medien rauh ist. Dieser Fall ist insofern viel allgemeiner als der vorher betrachtete, als hier die Energie eines von einem Element der Grenzfläche in das Innere

---

[1] G. Kirchhoff, Gesammelte Abhandlungen, Leipzig, J. A. Barth, 1882, p. 594. R. Clausius, Pogg. Ann. **121**, p. 1, 1864.

des ersten Mediums hinein gerichteten Strahlenbündels nicht mehr von zwei bestimmten, sondern von vielen Strahlenbündeln, die aus beiden Medien kommend die Grenzfläche treffen, geliefert wird. Es können hier im einzelnen sehr komplizierte Verhältnisse eintreten, je nach der Beschaffenheit der Grenzfläche, die überdies von Element zu Element beliebig variieren kann. Immer bleiben dabei natürlich nach § 35 die Werte der spezifischen Strahlungsintensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$ in beiden Medien nach allen Richtungen die nämlichen wie im Falle einer glatten Grenzfläche. Die Erfüllung dieser für das thermodynamische Gleichgewicht notwendigen Bedingung wird begreiflich durch den Helmholtzschen Reziprozitätssatz, wonach bei der stationären Strahlung jedem Strahl, der auf die Grenzfläche trifft und von dieser diffus nach beiden Seiten derselben zerstreut wird, an demselben Orte ein gleich intensiver gerade entgegengesetzt gerichteter entspricht, der durch den umgekehrten Vorgang an derselben Stelle der Grenzfläche: die Sammlung diffus auftreffender Strahlung in eine bestimmte Richtung, zustande kommt, ebenso wie dies im Innern jedes der beiden Medien der Fall ist.

§ 41. Die erhaltenen Sätze wollen wir noch etwas weiter verallgemeinern. Zunächst kann, ebenso wie im § 34, die von uns gemachte Voraussetzung, daß die beiden Medien räumlich weit ausgedehnt sind, ohne weiteres aufgehoben werden, da man beliebig viele Trennungsflächen einführen kann, ohne daß das thermodynamische Gleichgewicht gestört wird. Dadurch sind wir dann auch in den Stand gesetzt, sogleich zu dem Falle beliebig vieler, beliebig großer und beliebig geformter Substanzen übergehen zu können. Denn wenn ein System von beliebig vielen sich gegenseitig berührenden Substanzen sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, so wird das Gleichgewicht in keiner Weise gestört, wenn man eine oder mehrere der Berührungsflächen zum Teil oder ganz als für Wärme undurchlässig voraussetzt. Hierdurch können wir immer den Fall beliebig vieler Substanzen zurückführen auf den zweier in eine für Wärme undurchlässige Hülle eingeschlossener Substanzen, und daher den Satz ganz allgemein aussprechen, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht eines beliebigen Systems die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ in jeder einzelnen Substanz durch die universelle Funktion (42) bestimmt wird.

§ 42. Wir betrachten nun ein in eine für Wärme undurchlässige Hülle eingeschlossenes System von n nebeneinander gelagerten emittierenden und absorbierenden Körpern beliebiger Größe und Form im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes, und fassen wieder, wie in § 36, ein monochromatisches geradlinig polarisiertes Strahlenbündel ins Auge, welches von einem Element $d\sigma$ der Grenzfläche zweier Medien innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Richtung nach dem ersten Medium fortschreitet (Fig. 3, s. den gefiederten Pfeil). Dann ist die von dem Bündel gelieferte Energie für die Zeiteinheit, wie in (34):

$$d\sigma \cos\vartheta \cdot d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu = I. \tag{43}$$

Diese Strahlungsenergie I setzt sich zusammen aus einem Teil, der mittels regulärer oder diffuser Reflexion an der Grenzfläche aus dem ersten Medium kommt, und aus einem anderen Teil, der durch die Grenzfläche hindurch aus dem zweiten Medium kommt. Wir wollen aber jetzt bei dieser Art Einteilung nicht stehen bleiben, sondern wollen die Einteilung darnach einrichten, in welchem der n Medien die einzelnen Teile der Strahlung I emittiert worden sind. Dieser Gesichtspunkt ist ein von dem vorigen wesentlich verschiedener. Denn die Strahlen, welche z. B. aus dem zweiten Medium durch die Grenzfläche hindurch in das betrachtete Bündel hineingelangen, brauchen keineswegs alle im zweiten Medium emittiert worden zu sein, sondern können unter Umständen einen langen, sehr komplizierten Weg durch verschiedene Medien zurückgelegt haben, in dessen Verlauf sie den Einflüssen der Brechung, Reflexion, Zerstreuung und teilweisen Absorption beliebig oft unterworfen waren. Ebenso brauchen die Strahlen des Bündels I, welche aus dem ersten Medium kommend an $d\sigma$ reflektiert worden sind, durchaus nicht alle im ersten Medium emittiert worden zu sein. Es kann auch vorkommen, daß ein Strahl, der in einem Medium emittiert ist, auf seinem Wege durch andere Medien hindurch wieder in das ursprüngliche Medium zurückgelangt und dort entweder absorbiert wird oder zum zweiten Male aus dem Medium austritt.

Wir wollen nun, unter Berücksichtigung aller dieser Möglichkeiten, den Teil von I, der von Volumenelementen des ersten Mediums emittiert worden ist, ganz gleichgültig, welche Wege

seine einzelnen Bestandteile eingeschlagen haben, mit I_1, den, der von Volumenelementen des zweiten Mediums emittiert worden ist, mit I_2 bezeichnen usw. Dann muß sein:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + \ldots + I_n, \tag{44}$$

denn in irgend einem Körperelement muß jeder Bestandteil von I emittiert worden sein.

§ 43. Um nun näheres über die Herkunft und die Bahnen der einzelnen Strahlungen I_1, I_2, ... I_n zu erfahren, ist es am zweckmäßigsten, den umgekehrten Weg zu gehen und nach dem künftigen Schicksal desjenigen Strahlenbündels zu fragen, welches dem Bündel I gerade entgegengesetzt gerichtet ist, also vom ersten Medium kommend innerhalb des Kegels $d\,\Omega$ auf das Oberflächenelement $d\,\sigma$ des zweiten Mediums trifft. Denn da jeder optische Weg auch in umgekehrter Richtung gangbar ist, so erhält man durch diese Betrachtung sämtliche Bahnen, auf denen Strahlen in das Bündel I hineingelangen können, so kompliziert sie auch im übrigen sein mögen. Ist J die Intensität dieses umgekehrten, auf die Grenzfläche zu gerichteten, ebenso polarisierten Bündels, so ist nach § 40:

$$J = I. \tag{45}$$

Die Strahlen des Bündels J werden an der Grenzfläche $d\,\sigma$ teils reflektiert, teils durchgelassen, regulär oder diffus, hierauf in beiden Medien teils absorbiert, teils zerstreut, teils wiederum reflektiert oder in andere Medien durchgelassen usw., je nach der Konfiguration des Systems. Schließlich aber wird das ganze Bündel J, nachdem es sich in viele einzelne Strahlen verzweigt hat, in den n Medien vollständig absorbiert werden. Bezeichnen wir denjenigen Teil von J, welcher schließlich im ersten Medium absorbiert wird, mit J_1, denjenigen, welcher schließlich im zweiten Medium absorbiert wird, mit J_2 usw., so ist mithin:

$$J = J_1 + J_2 + J_3 + \ldots + J_n.$$

Nun sind die Volumenelemente der n Medien, in denen die Absorption der Strahlen des Bündels J stattfindet, genau dieselben, wie die, in welchen die Emission der Strahlen stattfindet, aus denen sich das oben zuerst betrachtete Bündel I zusammensetzt. Denn nach dem HELMHOLTZschen Reziprozitätssatz kann keine merkliche Strahlung aus dem Bündel J in ein Volumen-

element dringen, aus welchem keine merkliche Strahlung in das Bündel I hineingelangt, und umgekehrt.

Bedenkt man ferner, daß die Absorption eines jeden Volumenelements nach (42) proportional ist seiner Emission, und daß nach dem HELMHOLTZschen Reziprozitätssatz die Schwächung, welche die Energie eines Strahles auf irgend einem Wege erleidet, immer gleich ist derjenigen Schwächung, welche die Energie des Strahles auf dem umgekehrten Wege erleidet, so erhellt, daß die betrachteten Volumenelemente die Strahlen des Bündels J gerade in demselben Verhältnis absorbieren, wie sie durch ihre Emission zur Energie des entgegengesetzten Bündels I beitragen; und da überdies die Summe I der von allen Volumenelementen durch Emission gelieferten Energien gleich ist der Summe J der von allen Elementen absorbierten Energien, so muß auch der von jedem einzelnen Element aus dem Bündel J absorbierte Energiebetrag gleich sein dem von demselben Element in das Bündel I emittierten Energiebetrag. Mit anderen Worten: Der Teil eines Strahlenbündels I, welcher aus einem bestimmten Volumen irgend eines Mediums emittiert worden ist, ist gleich demjenigen Teile des entgegengesetzt gerichteten Strahlenbündels $J (= I)$, welcher in demselben Volumen absorbiert wird.

Es sind also nicht nur die Summen I und J einander gleich, sondern auch ihre Bestandteile:

$$J_1 = I_1, \quad J_2 = I_2, \ldots J_n = I_n. \tag{46}$$

§ 44. Die Größe I_2, d. h. die Intensität des vom zweiten Medium in das erste Medium emittierten Strahlenbündels, nennen wir nach G. KIRCHHOFF[1] das Emissionsvermögen E des zweiten Mediums gegen das erste, während wir als Absorptionsvermögen A desselben Mediums das Verhältnis von J_2 zu J bezeichnen, d. h. denjenigen Bruchteil des auf das zweite Medium fallenden Strahlenbündels, welcher in diesem Medium absorbiert wird. Also:

$$E = I_2 \, (\leqq I), \qquad A = \frac{J_2}{J} \, (\leqq 1). \tag{47}$$

Die Größen E und A hängen ab von der Natur beider Medien und der Temperatur, von der Schwingungszahl ν und

[1] G. KIRCHHOFF, Gesammelte Abhandlungen, 1882, p. 574. (Leipzig, J. A. Barth.)

von der Richtung und Polarisation der betrachteten Strahlung, ferner von der Beschaffenheit der Grenzfläche, von der Größe des Flächenelements $d\sigma$ und des Öffnungswinkels $d\Omega$, endlich von der geometrischen Ausdehnung und der Form der gesamten Oberfläche beider Medien, sowie von der Natur und Form sämtlicher anderer im System vorhandener Körper. Denn wenn z. B. ein aus dem ersten in das zweite Medium eingedrungener Strahl von letzterem teilweise hindurchgelassen wird, kann er möglicherweise irgendwo anders reflektiert werden, dadurch in das zweite Medium zurückgelangen und dort schließlich ganz absorbiert werden.

Bei diesen Festsetzungen gilt gemäß den Gleichungen (46), (45) und (43) der KIRCHHOFFsche Satz:

$$\frac{E}{A} = I = d\sigma \cos\vartheta \cdot d\Omega \cdot \mathfrak{K}_\nu d\nu, \tag{48}$$

d. h. das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen eines Körpers ist unabhängig von der Beschaffenheit des Körpers. Denn dies Verhältnis ist gleich der Intensität des im ersten Medium fortschreitenden Strahlenbündels, welche nach der Gleichung (27) von dem zweiten Medium gar nicht abhängt. Von der Beschaffenheit des ersten Mediums ist aber der Wert jenes Verhältnisses abhängig, insofern als nach (42) nicht die Größe $\mathfrak{K}_\nu$, sondern die Größe $q^2\mathfrak{K}_\nu$ eine universelle Funktion der Temperatur und der Schwingungszahl ist. Der von G. KIRCHHOFF a. a. O. gegebene Beweis dieses Satzes ist später von E. PRINGSHEIM[1] erheblich vereinfacht worden.

Was die hier durchgeführte Betrachtungsweise von der KIRCHHOFFschen unterscheidet, ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß das Emissionsvermögen und das Absorptionsvermögen einer Substanz bei KIRCHHOFF auf Flächenelemente, hier aber auf Raumelemente bezogen wird. Damit hängt zusammen, daß hier die Strahlungsintensität einer jeden einzelnen Schwingungszahl beim thermodynamischen Gleichgewicht als durch die Temperatur vollkommen bestimmt erscheint, während KIRCHHOFF von diesem Satze keinen Gebrauch machen kann, da bei ihm

[1] E. PRINGSHEIM, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 3, p. 81, 1901.

das durchstrahlte Medium als diatherman vorausgesetzt ist (vgl. § 27).

Eine Verallgemeinerung und Vervollständigung des Beweisverfahrens ist neuerdings von D. Hilbert entwickelt worden.[1]

§ 45. Wenn speziell das zweite Medium ein schwarzer Körper ist (§ 10), so absorbiert es die ganze auffallende Strahlung. Daher ist dann $J_2 = J$, $A = 1$ und $E = I$, d. h. das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers ist von seiner Beschaffenheit unabhängig. Es ist größer als das Emissionsvermögen irgend eines anderen Körpers von derselben Temperatur, und direkt gleich der Intensität der Strahlung im angrenzenden Medium.

§ 46. Wir fügen hier, ohne näheren Beweis, noch einen allgemeinen Reziprozitätssatz an, der sich dem am Schluß des § 43 ausgesprochenen eng anschließt, und der folgendermaßen lautet: Beim thermodynamischen Gleichgewicht beliebiger emittierender und absorbierender Körper ist derjenige Teil der von einem Körper A emittierten Energie einer bestimmten Farbe, welcher von irgend einem anderen Körper B absorbiert wird, gleich demjenigen Teile der von B emittierten Energie derselben Farbe, welcher von A absorbiert wird. Bedenkt man, daß jeder emittierte Energiebetrag eine Verminderung der Körperwärme, jeder absorbierte Energiebetrag eine Vermehrung der Körperwärme bedingt, so erhellt daraus, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht je zwei beliebig herausgegriffene Körper (oder Körperelemente) vermittelst der Strahlung gegenseitig gleichviel Körperwärme austauschen. Dabei ist natürlich wohl zu unterscheiden zwischen der emittierten Strahlung und der gesamten Strahlung, die von einem Körper zu einem anderen hingelangt.

§ 47. Das für die Größe (42) gültige Gesetz läßt sich auch noch in einer anderen Form aussprechen, wenn man statt der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}$ die räumliche Dichte $\mathfrak{u}$ der monochromatischen Strahlung aus (24) einführt. Man erhält dann den Satz, daß bei der Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht die Größe:

(49) $$\mathfrak{u}_\nu q^3$$

[1] D. Hilbert, Phys. Zeitschr. **13**, p. 1056, 1912; **14**, p. 592, 1913.

eine für alle Substanzen identische Funktion der Temperatur T und der Schwingungszahl ν ist.[1] Eine noch anschaulichere Form gewinnt dieser Satz, wenn man bedenkt, daß auch die Größe

$$\mathfrak{u}_\nu \, d\nu \cdot \frac{q^3}{\nu^3} \tag{50}$$

eine universelle Funktion von T, ν und $d\nu$ ist, und daß das Produkt $\mathfrak{u}_\nu d\nu$ nach (22) die räumliche Strahlungsdichte derjenigen Strahlung ist, deren Schwingungszahl zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, während der Quotient $\frac{q}{\nu}$ die Wellenlänge eines Strahles von der Schwingungszahl ν in dem betrachteten Medium darstellt. Dann erhält der Satz folgende einfache Fassung: **Beim thermodynamischen Gleichgewicht beliebiger Körper ist die in dem Kubus einer Wellenlänge enthaltene Energie der monochromatischen Strahlung für eine bestimmte Schwingungszahl in allen Körpern die nämliche.**

§ 48. Wir wollen schließlich noch auf den bisher unberücksichtigt gebliebenen Fall der **diathermanen** Medien (§ 12) eingehen. Im § 27 sahen wir, daß in einem von einer adiabatischen Hülle umschlossenen Medium, welches für eine bestimmte Farbe diatherman ist, bei jeder beliebigen Strahlungsintensität dieser Farbe thermodynamisches Gleichgewicht bestehen kann, daß aber unter allen möglichen Strahlungsintensitäten eine bestimmte, dem absoluten Maximum der Gesamtentropie des Systems entsprechende, existieren muß, welche das absolut stabile Strahlungsgleichgewicht bezeichnet. In der Tat nimmt in der Gleichung (27) die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ für $\alpha_\nu = 0$ und $\varepsilon_\nu = 0$ den Wert $\frac{0}{0}$ an, und kann daher aus dieser Gleichung nicht berechnet werden. Aber man sieht auch sogleich weiter, daß die nötige Ergänzung zu dieser Unbestimmtheit geliefert wird von der Gleichung (41), welche besagt, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht das Produkt $q^2 \mathfrak{K}_\nu$ für alle Substanzen den nämlichen Wert besitzt. Daraus ergibt sich unmittelbar

[1] In diesem Satze ist die Identität der Größe q in (24) und der Größe q in (37) vorausgesetzt, was bei stark dispergierenden und absorbierenden Substanzen nicht mehr zutrifft. Wegen der dann eintretenden Verallgemeinerungen vgl. M. Laue, Ann. d. Phys. 32, p. 1085, 1910.

auch für jedes diathermane Medium ein bestimmter Wert von $\mathfrak{K}_\nu$, der hierdurch vor allen anderen Werten ausgezeichnet ist. Die physikalische Bedeutung dieses Wertes erkennt man ebenfalls unmittelbar aus der Betrachtung des Weges, auf dem jene Gleichung hergeleitet wurde: es ist diejenige Strahlungsintensität, welche in dem diathermanen Medium besteht, wenn es sich bei der Berührung mit einem beliebig absorbierenden und emittierenden Medium im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Auf das Volumen und die Form des zweiten Mediums kommt es dabei gar nicht an; insbesondere kann das Volumen beliebig klein genommen werden. Somit läßt sich folgender Satz aussprechen: Obwohl in einem diathermanen Medium von vornherein bei jeder beliebigen Strahlungsintensität thermodynamisches Gleichgewicht bestehen kann, so gibt es doch in jedem diathermanen Medium für eine bestimmte Schwingungszahl bei einer bestimmten Temperatur eine durch die universelle Funktion (42) bestimmte Strahlungsintensität, welche insofern die stabile zu nennen ist, als sie sich immer dann einstellt, wenn das Medium sich mit einer beliebigen emittierenden und absorbierenden Substanz im stationären Strahlungsaustausch befindet.

§ 49. Nach dem im § 45 ausgesprochenen Satze ist bei der stabilen Wärmestrahlung in einem diathermanen Medium die Intensität eines Strahlenbündels gleich dem Emissionsvermögen E eines an das Medium grenzenden schwarzen Körpers. Hierauf beruht die Möglichkeit, das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers zu messen, da es doch absolut schwarze Körper in der Natur nicht gibt.[1] Man stellt einen von stark emittierenden Wänden[2] begrenzten diathermanen Hohlraum her, und erhält die Wände auf einer bestimmten konstanten Temperatur T. Dann nimmt die Strahlung in dem Hohlraum zugleich mit dem Eintritt des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes für jede Schwingungszahl ν die aus der universellen Funktion (42) durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit q des

---

[1] W. Wien und O. Lummer, Wied. Ann. 56, p. 451, 1895.

[2] Die Stärke der Emission beeinflußt nur die Zeit bis zur Herstellung der stationären Strahlung, nicht aber deren Charakter. Wesentlich ist dagegen, daß die Wände keine Strahlung nach außen durchlassen.

diathermanen Mediums bedingte Intensität an. Von jedem Flächenelement einer Wand geht dann eine Strahlung in den Hohlraum, die ebenso beschaffen ist, als ob die Wand ein schwarzer Körper von der Temperatur T wäre. Was den von den Wänden wirklich emittierten Strahlen im Vergleich mit der Emission eines schwarzen Körpers an Intensität noch fehlt, wird ersetzt durch solche Strahlen, die auf die Wand auffallen und dort zurückgeworfen werden. Ebenso wird jedes Flächenelement einer Wand von der nämlichen Strahlung getroffen.

In der Tat: Die von einem Flächenelement einer Wand ausgehende Strahlung I setzt sich zusammen aus der von dem Flächenelement emittierten Strahlung E und der von dem Flächenelement aus der auffallenden Strahlung I reflektierten, d. h. nichtabsorbierten Strahlung $(1 - A) I$, also:

$$I = E + (1 - A) I,$$

in Übereinstimmung mit dem KIRCHHOFFschen Gesetz (48).

Bohrt man nun in eine der Wände ein Loch von der Größe $d\sigma$, welches so klein ist, daß dadurch die Intensität der auf das Loch zu gerichteten Strahlung nicht geändert wird, so dringt durch das Loch nach außen, wo sich das nämliche diathermane Medium befinden möge wie im Innern, eine Strahlung, die genau die nämlichen Eigenschaften besitzt, als ob $d\sigma$ die Oberfläche eines schwarzen Körpers wäre, und diese Strahlung kann für jede Farbe zugleich mit der Temperatur T gemessen werden.

§ 50. Alle im vorstehenden für diathermane Medien abgeleiteten Sätze gelten zunächst für eine bestimmte Schwingungszahl, wobei zu bedenken ist, daß eine Substanz für eine Farbe diatherman, für eine andere adiatherman sein kann. Daher ist im thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines rings von absolut reflektierenden Wänden umschlossenen Mediums die Strahlung für alle Farben, für welche das Medium einen endlichen Absorptionskoeffizienten besitzt, immer die der Temperatur des Mediums entsprechende stabile, durch die Emission eines schwarzen Körpers dargestellte und daher auch kurz als „schwarz" bezeichnete[1]; dagegen ist die Strahlungsintensität für alle Farben, bezüglich derer das Medium diatherman ist, nur

[1] M. THIESEN, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2, 65, 1900.

dann notwendig die stabile, schwarze, wenn das Medium sich mit einer absorbierenden Substanz in stationärem Strahlungsaustausch befindet.

Von Medien, die für alle Strahlenarten diatherman sind, existiert nur ein einziges: das absolute Vakuum, welches allerdings in der Natur nur annähernd herzustellen ist. Doch besitzen auch die Gase, z. B. die atmosphärische Luft, bei nicht zu großer Dichtigkeit und für nicht zu kurze Wellen, mit großer, in den meisten Fällen praktisch vollkommen hinreichender Annäherung die optischen Eigenschaften des Vakuums. Insofern dies der Fall ist, kann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit q für alle Schwingungszahlen als die gleiche:

$$c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \tag{51}$$

angenommen werden.

§ 51. In einem von total reflektierenden Wänden umschlossenen Vakuum kann daher von vornherein jeder beliebige Strahlungszustand stationär sein. Sobald man aber in das Vakuum eine beliebig kleine Menge einer ponderablen Substanz hineinbringt, so stellt sich mit der Zeit ein stationärer Strahlungszustand her, in welchem die Strahlung einer jeden Farbe, die von der Substanz in merklichem Betrage absorbiert wird, die der Temperatur der Substanz entsprechende, durch die universelle Funktion (42) für $q = c$ bestimmte Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ besitzt, während die Strahlungsintensität der übrigen Farben unbestimmt bleibt. Ist die eingebrachte Substanz für keine Farbe diatherman, z. B. ein beliebig kleines Stückchen Kohle, so besteht beim stationären Strahlungszustand im ganzen Vakuum für alle Farben die der Temperatur der Substanz entsprechende Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ der schwarzen Strahlung. Die Größe $\mathfrak{K}_\nu$ als Funktion von ν betrachtet ergibt die spektrale Verteilung der schwarzen Strahlung im Vakuum oder das sogenannte normale Energiespektrum, welches ausschließlich von der Temperatur abhängt. Im Normalspektrum, als dem Spektrum der Emission eines schwarzen Körpers, ist die Strahlungsintensität einer jeden Farbe die größte, welche ein Körper bei der betreffenden Temperatur überhaupt emittieren kann.

§ 52. Man kann also eine ganz beliebige Strahlung, die anfangs in dem betrachteten evakuierten Hohlraume mit total

reflektierenden Wänden herrscht, durch Einbringung eines winzigen Kohlestäubchens in schwarze Strahlung verwandeln. Charakteristisch für diesen Vorgang ist der Umstand, daß die Körperwärme des Kohlestäubchens beliebig klein sein kann gegen die Strahlungsenergie, die in dem beliebig groß zu nehmenden Hohlraume vorhanden ist, und daß daher in diesem Falle nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie die gesamte Strahlungsenergie auch bei der eintretenden Umwandlung wesentlich konstant bleibt, da die Änderungen der Körperwärme des Stäubchens selbst bei endlichen Temperaturänderungen desselben gar nicht in Betracht kommen. Das Kohlestäubchen spielt dann lediglich die Rolle einer auslösenden Wirkung, indem es den Anstoß dazu gibt, daß in der ursprünglich vorhandenen Strahlung die Intensitäten der verschieden gerichteten, verschieden polarisierten Strahlenbündel der verschiedenen Schwingungszahlen sich auf gegenseitige Kosten verändern, entsprechend dem Übergang des Systems aus einem minder stabilen in einen stabileren Strahlungszustand, oder aus einem Zustand kleinerer in einen Zustand größerer Entropie. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist dieser Vorgang ganz analog der Verwandlung, die in einem Quantum Knallgas durch einen minimalen Funken, oder die in einem Quantum übersättigten Dampfes durch ein winziges Flüssigkeitströpfchen hervorgerufen wird; denn auf die Zeit kommt es hier nicht an. In allen diesen Fällen ist die Größe der Störung eine minimale und steht in gar keiner Beziehung zu der Größe der an der Verwandlung beteiligten Energiemengen, so daß man bei der Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik die Ursache der Gleichgewichtsstörung: das Kohlestäubchen, den Funken, das Tröpfchen gar nicht zu berücksichtigen braucht. Es handelt sich jedesmal um den Übergang eines Systems aus einem mehr oder minder labilen in einen stabileren Zustand, wobei nach dem ersten Hauptsatz die Energie des Systems konstant bleibt und nach dem zweiten Hauptsatz die Entropie des Systems zunimmt.

Zweiter Abschnitt.

Folgerungen aus der Elektrodynamik und der Thermodynamik.

Erstes Kapitel. Maxwellscher Strahlungsdruck.

§ 53. Während wir im vorigen Abschnitt für die Darstellung der Strahlungsvorgänge lediglich die aus der elementaren Optik bekannten, im § 2 zusammengefaßten Sätze benutzt haben, welche allen optischen Theorien gemeinsam sind, wollen wir von jetzt an die elektromagnetische Theorie des Lichtes benutzen, und beginnen damit, indem wir eine Folgerung ableiten, welche dieser Theorie eigentümlich ist. Wir wollen nämlich die Größe der mechanischen Kraft berechnen, welche ein im Vakuum fortschreitender Licht- oder Wärmestrahl beim Auftreffen auf eine ruhend gedachte spiegelnde (§ 10) Fläche ausübt.

Zu diesem Zwecke stellen wir zunächst die allgemeinen MAXWELLschen Gleichungen für einen elektromagnetischen Vorgang im Vakuum auf. Sie lauten, wenn der Vektor $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke (Intensität des elektrischen Feldes) im elektrischen Maße, der Vektor $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke im magnetischen Maße bedeutet, in der abgekürzten Bezeichnung der Vektorrechnung:

$$(52) \quad \begin{cases} \dot{\mathfrak{E}} = c \operatorname{rot} \mathfrak{H} & \dot{\mathfrak{H}} = -c \operatorname{rot} \mathfrak{E} \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0 & \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0. \end{cases}$$

Wer mit den hier benutzten Symbolen nicht vertraut ist, kann sich deren Bedeutung leicht aus den folgenden Gleichungen (53) rückwärts ergänzen.

§ 54. Um zu dem Fall einer ebenen beliebig gerichteten Welle überzugehen, setzen wir voraus, daß alle Zustandsgrößen außer von der Zeit t nur von einer einzigen der drei Koordinaten x', y', z' eines orthogonalen rechtshändigen Koordinaten-

systems abhängen, z. B. von x'. Dann reduzieren sich die Gleichungen (52) auf:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{E}_{x'}}{\partial t} = 0 && \frac{\partial \mathfrak{H}_{x'}}{\partial t} = 0 \\
&\frac{\partial \mathfrak{E}_{y'}}{\partial t} = -c\,\frac{\partial \mathfrak{H}_{z'}}{\partial x'} && \frac{\partial \mathfrak{H}_{y'}}{\partial t} = c\,\frac{\partial \mathfrak{E}_{z'}}{\partial x'} \\
&\frac{\partial \mathfrak{E}_{z'}}{\partial t} = c\,\frac{\partial \mathfrak{H}_{y'}}{\partial x'} && \frac{\partial \mathfrak{H}_{z'}}{\partial t} = -c\,\frac{\partial \mathfrak{E}_{y'}}{\partial x'} \\
&\frac{\partial \mathfrak{E}_{x'}}{\partial x'} = 0 && \frac{\partial \mathfrak{H}_{x'}}{\partial x'} = 0
\end{aligned}\right\} \quad (53)$$

Hieraus ergibt sich als allgemeinster Ausdruck für eine ebene, in der Richtung der positiven x'-Achse im Vakuum fortschreitende Welle:

$$\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{E}_{x'} = 0 && \mathfrak{H}_{x'} = 0 \\
&\mathfrak{E}_{y'} = f\left(t - \frac{x'}{c}\right) && \mathfrak{H}_{y'} = -g\left(t - \frac{x'}{c}\right) \\
&\mathfrak{E}_{z'} = g\left(t - \frac{x'}{c}\right) && \mathfrak{H}_{z'} = f\left(t - \frac{x'}{c}\right)
\end{aligned}\right\} \quad (54)$$

wo f und g zwei beliebige Funktionen eines einzigen Arguments vorstellen.

§ 55. Nun treffe diese Welle auf eine spiegelnde Fläche, z. B. auf die Oberfläche eines absoluten Leiters, d. h. einer Substanz (Metall) von unendlich großer Leitungsfähigkeit. In einem solchen Leiter bewirkt schon eine unendlich kleine elektrische Feldstärke einen endlichen Leitungsstrom; daher ist in ihr die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ stets und überall unendlich klein. Der Einfachheit halber setzen wir außerdem den Leiter als unmagnetisierbar voraus, d. h. wir nehmen die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ in ihm gleich der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ an, wie im Vakuum.

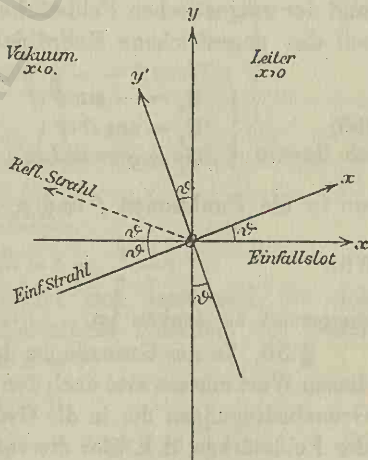


Fig. 4.

Legen wir die x-Achse des rechtshändigen Koordinatensystems (x, y, z) in die nach dem Innern des Leiters gerichtete Normale seiner Oberfläche, so ist die x-Achse das Einfallslot. Die $(x' y')$-Ebene legen wir in die Einfallsebene und machen sie zur Bildebene (Fig. 4). Ferner können wir, ohne die Allgemeinheit zu beschränken, auch die y-Achse in die Bildebene legen, so daß die z-Achse mit der z'-Achse zusammenfällt (in der Figur vom Bilde zum Beschauer gerichtet). Der beiden Koordinatensystemen gemeinsame Anfangspunkt O liege in der Oberfläche. Ist endlich ϑ der Einfallswinkel, so sind die gestrichenen und die ungestrichenen Koordinaten durch die folgenden Gleichungen miteinander verknüpft:

$$\begin{aligned} x &= x' \cos\vartheta - y' \sin\vartheta \qquad & x' &= x \cos\vartheta + y \sin\vartheta \\ y &= x' \sin\vartheta + y' \cos\vartheta \qquad & y' &= -x \sin\vartheta + y \cos\vartheta \\ z &= z' \qquad & z' &= z. \end{aligned}$$

Ganz dieselben Transformationsgleichungen gelten, wenn man die Koordinaten durch die Komponenten der elektrischen oder der magnetischen Feldstärke in beiden Koordinatensystemen ersetzt. Dadurch erhalten wir für die Komponenten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke der einfallenden Welle in bezug auf das ungestrichene Koordinatensystem nach (54) die Werte:

$$(55) \qquad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= -\sin\vartheta \cdot f \qquad & \mathfrak{H}_x &= \sin\vartheta \cdot g \\ \mathfrak{E}_y &= \cos\vartheta \cdot f \qquad & \mathfrak{H}_y &= -\cos\vartheta \cdot g \\ \mathfrak{E}_z &= g \qquad & \mathfrak{H}_z &= f; \end{aligned} \right.$$

wo in die Funktionen f und g das Argument

$$(56) \qquad t - \frac{x'}{c} = t - \frac{x\cos\vartheta + y\sin\vartheta}{c}$$

eingesetzt zu denken ist.

§ 56. In der Grenzfläche der beiden Medien ist $x = 0$. Für diesen Wert müssen also nach den allgemeinen elektromagnetischen Grenzbedingungen die in die Grenzfläche fallenden Komponenten der Feldstärken, d. h. hier die vier Größen $\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{E}_z$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{H}_z$ auf beiden Seiten der Grenzfläche einander gleich sein. Nun ist im Leiter nach der oben gemachten Voraussetzung die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ unendlich klein; folglich müssen $\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{E}_z$ auch im Vakuum für $x = 0$ verschwinden. Diese Bedingung kann nur

erfüllt werden, wenn man im Vakuum außer der einfallenden noch eine reflektierte Welle annimmt, die sich der einfallenden Welle superponiert, und zwar in der Weise, daß die in die y- und z-Richtung fallenden elektrischen Feldkomponenten der beiden Wellen sich in allen Punkten der Grenzfläche in jedem Augenblick gegenseitig gerade aufheben. Hierdurch und durch die Bedingung, daß die reflektierte Welle eine ebene ist und sich nach rückwärts in das Innere des Vakuums hinein fortpflanzt, sind auch die übrigen vier Komponenten der reflektierten Welle vollkommen bestimmt; sie sind alle Funktionen des einen Arguments:

$$t - \frac{-x\cos\vartheta + y\sin\vartheta}{c}. \tag{57}$$

Die Ausführung der Rechnung ergibt als Komponenten des gesamten durch die Superposition der beiden Wellen im Vakuum gebildeten elektromagnetischen Feldes für die Punkte der Grenzfläche ($x = 0$) die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= -\sin\vartheta\cdot f - \sin\vartheta\cdot f = -2\sin\vartheta\cdot f\\
\mathfrak{E}_y &= \cos\vartheta\cdot f - \cos\vartheta\cdot f = 0\\
\mathfrak{E}_z &= g - g = 0\\
\mathfrak{H}_x &= \sin\vartheta\cdot g - \sin\vartheta\cdot g = 0\\
\mathfrak{H}_y &= -\cos\vartheta\cdot g - \cos\vartheta\cdot g = -2\cos\vartheta\cdot g\\
\mathfrak{H}_z &= f + f = 2f
\end{aligned}\right\} \tag{58}$$

wo nach (56) und (57) in die Funktionen f und g überall das Argument:

$$t - \frac{y\sin\vartheta}{c}$$

eingesetzt zu denken ist.

Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich dann auch die elektrische und die magnetische Feldstärke innerhalb des Leiters unmittelbar an der Grenzfläche $x = 0$:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= 0 \qquad & \mathfrak{H}_x &= 0\\
\mathfrak{E}_y &= 0 \qquad & \mathfrak{H}_y &= -2\cos\vartheta\cdot g\\
\mathfrak{E}_z &= 0 \qquad & \mathfrak{H}_z &= 2f
\end{aligned}\right\} \tag{59}$$

wo wieder in die Funktionen f und g das Argument $t - \frac{y\sin\vartheta}{c}$ eingesetzt zu denken ist. Denn die Komponenten von $\mathfrak{E}$ ver-

schwinden im absoluten Leiter alle, und die Komponenten $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{H}_z$ sind an der Grenzfläche alle stetig: die letzten beiden als tangentielle Komponenten der Feldstärke, die erste als Normalkomponente der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$ (§ 55), welche ebenfalls durch jede Grenzfläche stetig hindurchgeht.

Dagegen ist, wie man sieht, die Normalkomponente der elektrischen Feldstärke: $\mathfrak{E}_x$ unstetig; ihr Sprung ergibt das Vorhandensein einer elektrischen Ladung an der Grenzfläche, deren Flächendichte nach Größe und Vorzeichen beträgt:

$$\frac{1}{4\pi} \cdot 2 \sin \vartheta \cdot f = \frac{1}{2\pi} \sin \vartheta \cdot f. \tag{60}$$

Im Innern des Leiters, in endlicher Entfernung von der Grenzfläche, d. h. für $x > 0$, sind alle sechs Feldkomponenten unendlich klein. Daher fallen die für $x = 0$ endlichen Werte von $\mathfrak{H}_y$ und $\mathfrak{H}_z$ mit wachsendem x unendlich schnell gegen Null ab.

§ 57. Durch das hier betrachtete elektromagnetische Feld wird eine gewisse mechanische Kraft auf die Leitersubstanz ausgeübt, deren Komponente normal zur Oberfläche wir berechnen wollen. Dieselbe ist teils elektrischen, teils magnetischen Ursprungs. Betrachten wir zunächst die erstere: $\mathfrak{F}_e$. Da die an der Leiteroberfläche befindliche elektrische Ladung sich in einem elektrischen Felde befindet, so wirkt auf sie eine mechanische Kraft, die gleich ist dem Produkt der Ladung und der Feldstärke. Da aber die Feldstärke unstetig ist, nämlich auf der Seite des Vakuums: $-2 \sin \vartheta \cdot f$, auf der Seite des Leiters: 0, so erhält man die Größe der auf das Flächenelement $d\sigma$ der Oberfläche des Leiters wirkenden mechanischen Kraft $\mathfrak{F}_e$ nach einem bekannten Satz der Elektrostatik durch Multiplikation der in (60) berechneten elektrischen Ladung des Flächenelements mit dem arithmetischen Mittel der elektrischen Feldstärke auf beiden Seiten, mithin:

$$\mathfrak{F}_e = \frac{\sin \vartheta}{2\pi} f \, d\sigma \cdot (-\sin \vartheta \cdot f) = -\frac{\sin^2 \vartheta}{2\pi} f^2 \, d\sigma.$$

Diese Kraft wirkt in der Richtung nach dem Vakuum zu, äußert sich also als Zug.

§ 58. Jetzt berechnen wir die mechanische Kraft magnetischen Ursprungs: $\mathfrak{F}_m$. Im Innern der Leitersubstanz fließen

gewisse Leitungsströme, deren Intensität und Richtung durch den Vektor $\mathfrak{J}$ der Stromdichte:

$$\mathfrak{J} = \frac{c}{4\pi} \cdot \operatorname{rot} \mathfrak{H} \qquad (61)$$

bestimmt ist. Nun wirkt auf jedes von einem Leitungsstrom durchflossene Raumelement $d\tau$ des Leiters eine mechanische Kraft, die gegeben ist durch das Vektorprodukt:

$$\frac{d\tau}{c} \cdot [\mathfrak{J}, \mathfrak{H}]. \qquad (62)$$

Die Komponente dieser Kraft normal zur Leiteroberfläche ($x = 0$) ist daher:

$$\frac{d\tau}{c} \cdot (\mathfrak{J}_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{J}_z \mathfrak{H}_y),$$

und wenn man die Werte von $\mathfrak{J}_y$ und $\mathfrak{J}_z$ aus (61) einsetzt:

$$\frac{d\tau}{4\pi} \cdot \left[\mathfrak{H}_z \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x}\right) - \mathfrak{H}_y \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y}\right)\right].$$

Die in diesem Ausdruck vorkommenden Differentialquotienten nach y und nach z sind nach der Bemerkung am Schluß von § 56 gegen die nach x verschwindend klein; daher reduziert er sich auf:

$$-\frac{d\tau}{4\pi} \cdot \left(\mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + \mathfrak{H}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x}\right).$$

Wir betrachten nun einen aus dem Leiter ausgeschnittenen, auf seiner Oberfläche senkrechten Zylinder mit dem Querschnitt $d\sigma$, der von $x = 0$ bis $x = \infty$ reicht. Die gesamte auf diesen Zylinder in der Richtung der x-Achse wirkende mechanische Kraft magnetischen Ursprungs ist dann, da $d\tau = d\sigma \cdot dx$:

$$\mathfrak{F}_m = -\frac{d\sigma}{4\pi} \int_0^\infty dx \cdot \left(\mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + \mathfrak{H}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x}\right)$$

und durch Integration, da für $x = \infty$ $\mathfrak{H}$ verschwindet:

$$\mathfrak{F}_m = \frac{d\sigma}{8\pi} (\mathfrak{H}_y^2 + \mathfrak{H}_z^2)_{x=0}$$

oder nach den Gleichungen (59):

$$\mathfrak{F}_m = \frac{d\sigma}{2\pi} \cdot (\cos^2 \vartheta \cdot g^2 + f^2).$$

Durch Addition von $\mathfrak{F}_e$ und $\mathfrak{F}_m$ ergibt sich die ganze auf

den betrachteten Zylinder in der Richtung der x-Achse wirkende mechanische Kraft:

$$\mathfrak{F} = \frac{d\sigma}{2\pi} \cos^2 \vartheta (f^2 + g^2), \tag{63}$$

welche sich als ein in normaler Richtung auf die Oberfläche des Leiters nach dem Innern desselben wirkender Druck äußert, der als „MAXWELLscher Strahlungsdruck" bezeichnet wird. Die Existenz und auch die Größe des Strahlungsdruckes wurde zuerst von P. LEBEDEW[1] durch subtile Messungen mit dem Radiometer als mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

§ 59. Wir wollen den Strahlungsdruck in Beziehung bringen zu der auf das Oberflächenelement $d\sigma$ des Leiters im Zeitelement dt auffallenden Strahlungsenergie $I dt$. Dieselbe beträgt nach dem POYNTINGschen Energieströmungsgesetz:

$$I dt = \frac{c}{4\pi} (\mathfrak{E}_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{E}_z \mathfrak{H}_y) d\sigma dt,$$

also nach (55):

$$I dt = \frac{c}{4\pi} \cos \vartheta (f^2 + g^2) d\sigma dt.$$

Durch Vergleich mit (63) ergibt sich:

$$\mathfrak{F} = \frac{2 \cos \vartheta}{c} \cdot I. \tag{64}$$

Hieraus berechnen wir endlich den gesamten Druck p, d. h. diejenige mechanische Kraft, welche eine beliebige, aus dem Vakuum kommende, den Leiter treffende und von ihm vollständig reflektierte Strahlung auf die Oberflächeneinheit des Leiters in normaler Richtung ausübt. Die Energie, welche innerhalb des Elementarkegels:

$$d\Omega = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

in der Zeit dt auf das Flächenelement $d\sigma$ gestrahlt wird, beträgt nach (6):

$$I dt = K \cos \vartheta \cdot d\Omega \, d\sigma \, dt,$$

wo K die spezifische Intensität der Strahlung in der Richtung von $d\Omega$ auf den Spiegel zu bedeutet. Dies in (64) eingesetzt und über $d\Omega$ integriert, ergibt für den Gesamtdruck aller auf die Oberfläche fallender und dort reflektierter Strahlenbündel:

[1] P. LEBEDEW, Ann. d. Phys. 6, p. 433, 1901. Vgl. ferner: E. F. NICHOLS und G. F. HULL, Ann. d. Phys. 12, p. 225, 1903.

$$p = \frac{2}{c}\int K \cos^2 \vartheta \, d\,\Omega, \qquad (65)$$

wo die Integration in bezug auf φ von 0 bis 2π, in bezug auf ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ auszuführen ist.

Wenn speziell K von der Richtung unabhängig ist, wie bei der schwarzen Strahlung, so erhält man für den Druck derselben:

$$p = \frac{2K}{c}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int\limits_0^{\pi/2} d\,\vartheta \cos^3 \vartheta \sin \vartheta = \frac{4\pi K}{3c},$$

oder, wenn statt K die räumliche Strahlungsdichte u aus (21) eingeführt wird:

$$p = \frac{u}{3}. \qquad (66)$$

Dieser Wert des Strahlungsdruckes gilt zunächst nur für den Fall, daß die Reflexion der Strahlung an der Oberfläche eines absoluten unmagnetisierbaren Leiters erfolgt, und wir werden ihn daher bei den thermodynamischen Deduktionen im nächsten Kapitel auch nur für diesen Fall benutzen. Indessen wird sich später (§ 66) zeigen, daß die Gleichung (66) den Druck der gleichmäßigen Strahlung auch gegen eine ganz beliebige vollständig reflektierende Fläche ergibt, gleichgültig, ob sie regelmäßig oder diffus reflektiert.

§ 60. Angesichts der überaus einfachen und nahen Beziehung zwischen dem Strahlungsdrucke und der Strahlungsenergie könnte man die Frage aufwerfen, ob diese Beziehung wirklich eine spezielle Folgerung der elektromagnetischen Theorie ist, oder ob sie sich vielleicht auch auf allgemeinere energetische bzw. thermodynamische Überlegungen gründen läßt. Um diese Frage zu entscheiden, wollen wir denjenigen Strahlungsdruck berechnen, der sich nach der Newtonschen Mechanik aus der Newtonschen Emanationstheorie des Lichtes ergeben würde, welche Theorie ja mit dem Energieprinzip an sich wohl verträglich ist. Nach ihr ist die durch einen im Vakuum fortschreitenden Lichtstrahl einer Fläche zugestrahlte Energie gleich der lebendigen Kraft der auf die Fläche treffenden Lichtpartikel, die sich alle mit der konstanten Geschwindigkeit c bewegen. Die Abnahme der Intensität der Energiestrahlung mit der Entfernung erklärt sich

dann einfach aus der Abnahme der räumlichen Verteilungsdichte der Lichtpartikel.

Nennen wir also n die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Lichtpartikel, m die Masse einer Partikel, so ist zunächst für ein paralleles Lichtbündel die Zahl der in der Zeiteinheit auf das Element $d\sigma$ einer spiegelnden Oberfläche unter dem Einfallswinkel ϑ treffenden Partikel:

(67) $$n \cdot c \cdot \cos\vartheta \cdot d\sigma$$

und ihre lebendige Kraft nach der Newtonschen Mechanik:

(68) $$I = nc\cos\vartheta\, d\sigma \cdot \frac{mc^2}{2} = nm\cos\vartheta \cdot \frac{c^3}{2} \cdot d\sigma\,.$$

Um andererseits den Normaldruck dieser Partikel auf die Oberfläche zu bestimmen, beachten wir, daß die Normalkomponente der Geschwindigkeit $c \cdot \cos\vartheta$ einer jeden Partikel bei der Reflexion in die entgegengesetzte verwandelt wird. Daher wird die Normalkomponente der Bewegungsgröße (Impulskoordinate) einer jeden Partikel bei der Reflexion um $-2mc \cdot \cos\vartheta$ geändert. Dies ergibt für alle betrachteten Partikel nach (67) die Änderung der Bewegungsgröße:

(69) $$-2nm\cos^2\vartheta \cdot c^2\, d\sigma\,.$$

Ist nun der spiegelnde Körper in der Richtung der Spiegelnormalen frei beweglich, und es wirkt außer dem Stoße der Lichtpartikel keine Kraft auf ihn, so wird er durch die Stöße in Bewegung gesetzt werden, und zwar nach dem Gesetz von Wirkung und Gegenwirkung in der Weise, daß die Bewegungsgröße, welche er in einem gewissen Zeitintervall annimmt, gleich und entgegengesetzt ist der Änderung der Bewegungsgrößen aller in demselben Zeitintervall an ihm reflektierten Lichtpartikel. Läßt man aber noch eine besondere konstante Kraft von außen auf den Spiegel wirken, so kommt zu der Bewegungsgrößenänderung der Lichtpartikel noch hinzu der Impuls der äußeren Kraft, d. h. das Produkt der Kraft mal dem betrachteten Zeitintervall.

Daher wird der Spiegel dauernd in Ruhe bleiben, wenn die konstante von außen auf ihn wirkende Kraft so gewählt wird, daß ihr Impuls für irgendeine Zeit gerade gleich ist der in derselben Zeit eintretenden Änderung der Bewegungsgrößen der an dem Spiegel reflektierten Partikel, und daraus folgt, daß

die Kraft $\mathfrak{F}$ selbst, welche die Partikel durch ihren Anprall gegen das Flächenelement $d\sigma$ ausüben, gleich und entgegengesetzt ist der Änderung ihrer Bewegungsgröße für die Zeiteinheit, wie sie durch (69) ausgedrückt ist, nämlich:

$$\mathfrak{F} = 2\,n\,m\cos^2\vartheta \cdot c^2\,d\sigma$$

und mit Benutzung von (68):

$$\mathfrak{F} = \frac{4\cos\vartheta}{c} \cdot I\,.$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der Gleichung (64), in welcher alle Zeichen die nämliche physikalische Bedeutung haben, so erkennt man, daß der NEWTONsche Strahlungsdruck doppelt so groß ist als der MAXWELLsche bei gleicher Energiestrahlung, und daraus folgt mit Notwendigkeit, daß die Größe des MAXWELLschen Strahlungsdruckes nicht aus allgemeinen energetischen Überlegungen abgeleitet werden kann, sondern daß sie der elektromagnetischen Theorie eigentümlich ist. Daher sind auch alle aus dem MAXWELLschen Strahlungsdrucke abgeleiteten Folgerungen als Folgerungen der elektromagnetischen Lichttheorie, und alle Bestätigungen derselben als Bestätigungen dieser speziellen Theorie anzusehen.

Zweites Kapitel. Stefan-Boltzmannsches Strahlungsgesetz.

§ 61. Wir denken uns im folgenden einen vollständig evakuierten Hohlzylinder mit einem absolut dicht schließenden, in vertikaler Richtung ohne Reibung frei beweglichen Kolben. Ein Teil der Wandung des Zylinders, etwa der feste Boden, bestehe aus einem schwarzen Körper, dessen Temperatur T willkürlich von außen reguliert werden kann. Die übrige Wand, auch die innere Kolbenfläche, sei vollständig reflektierend. Dann wird, bei ruhendem Kolben und bei konstant gehaltener Temperatur T, die Strahlung im Vakuum nach einiger Zeit den Charakter der schwarzen, nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlung (§ 50) annehmen, deren spezifische Intensität K und räumliche Dichte u nur von der Temperatur T abhängt, insbesondere auch unabhängig ist von dem Volumen V des Vakuums, also von der Stellung des Kolbens.

Bewegt man nun den Kolben nach unten, so wird die Strahlung auf einen kleineren Raum zusammengedrängt, bewegt man ihn nach oben, so dehnt sie sich auf einen größeren Raum aus. Gleichzeitig kann man auch die Temperatur T des schwarzen Bodenkörpers durch Zuleitung oder Ableitung äußerer Wärme willkürlich verändern. Dadurch treten jedesmal gewisse Störungen des stationären Zustandes ein; es läßt sich aber durch gehörige Verlangsamung der willkürlich vorgenommenen Änderungen von V und T immer erreichen, daß die Abweichungen von den Bedingungen des stationären Zustandes beliebig klein bleiben, und daß man daher, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, den Strahlungszustand im Vakuum immer als einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand betrachten kann, ganz ähnlich, wie es in der Thermodynamik ponderabler Substanzen bei sogenannten unendlich langsamen Prozessen geschieht, in denen die jeweiligen Abweichungen vom Gleichgewichtszustand zu vernachlässigen sind gegenüber den Änderungen, die das behandelte System schließlich durch den Prozeß erleidet.

Hält man z. B. die Temperatur T des schwarzen Bodenkörpers konstant, was durch geeignete Verbindung desselben mit einem Wärmereservoir von großer Kapazität geschehen kann, so wird bei Hebung des Kolbens der schwarze Körper so lange stärker emittieren als absorbieren, bis der neu geschaffene Raum mit der nämlichen Strahlungsdichte wie früher angefüllt ist. Umgekehrt wird bei Senkung des Kolbens der schwarze Körper die überschüssige Strahlung absorbieren, bis wieder die ursprüngliche, der Temperatur T entsprechende Strahlung hergestellt ist. Ebenso wird bei Erhöhung der Temperatur T des schwarzen Körpers, die durch Wärmezuleitung aus einem um ein äußerst Geringes wärmeren Reservoir bewirkt werden kann, die Strahlungsdichte im Vakuum durch Mehremission entsprechend erhöht werden, usw. Zur größeren Beschleunigung der Herstellung des Strahlungsgleichgewichtes kann man den reflektierenden Mantel des Hohlzylinders als weiß (§ 10) voraussetzen, da durch die diffuse Reflexion die durch die Bewegungsrichtung des Kolbens etwa entstehenden Vorzugsrichtungen der Strahlung schneller ausgeglichen werden. Als reflektierende Kolbenfläche wollen wir aber bis auf weiteres einen vollkommenen Metallspiegel wählen, um des MAXWELLschen Strahlungsdruckes (66) auf den

Kolben sicher zu sein. Dann muß, um das mechanische Gleichgewicht herzustellen, der Kolben mit einem Gewicht belastet werden, welches gleich ist dem Produkt des Strahlungsdruckes p und dem Querschnitt des Kolbens. Eine minimale Abweichung des belastenden Gewichtes von diesem Wert bringt dann eine entsprechend langsame Bewegung des Kolbens nach der einen oder der anderen Seite hervor.

Da die Einwirkungen, welche bei den hier ins Auge gefaßten Prozessen von außen auf das betrachtete System, den durchstrahlten Hohlraum, stattfinden, teils mechanischer Natur (Verschiebung des beschwerten Kolbens), teils thermischer Natur (Wärmeleitung vom und zum Reservoir) sind, so haben sie eine gewisse Ähnlichkeit mit den in der Thermodynamik gewöhnlich betrachteten Vorgängen, nur daß hier das zugrunde gelegte System kein materielles ist, wie z. B. ein Gas, sondern ein rein energetisches. Wenn aber die Hauptsätze der Thermodynamik in der Natur universelle Gültigkeit besitzen, was wir hier überall voraussetzen, so müssen sie auch für das hier betrachtete System Bedeutung haben. Es muß nämlich bei irgendeiner in der Natur eintretenden Veränderung die Energie aller an der Änderung beteiligten Systeme konstant bleiben (erster Hauptsatz), und es muß ferner die Entropie aller an der Änderung beteiligten Systeme größer werden, im Grenzfall, bei reversibeln Prozessen, ungeändert bleiben (zweiter Hauptsatz).

§ 62. Bilden wir zunächst die Gleichung des ersten Hauptsatzes für eine unendlich kleine Änderung des betrachteten Systems. Daß dem durchstrahlten Hohlraum eine bestimmte Energie zukommt, haben wir schon früher (§ 22) aus dem Umstand abgeleitet, daß die Energiestrahlung sich mit endlicher Geschwindigkeit fortpflanzt. Wir bezeichnen sie mit U. Dann ist:

$$U = V \cdot u, \tag{70}$$

wobei u, die räumliche Strahlungsdichte, allein von der Temperatur T des schwarzen Bodenkörpers abhängt.

Die bei einer Vergrößerung des Volumens V des Hohlraumes um dV von dem System gegen die äußeren Druckkräfte (Gewicht des belasteten Kolbens) geleistete Arbeit ist $p \cdot dV$, wobei p den Maxwellschen Strahlungsdruck (66) darstellt. Dieser Betrag von mechanischer Energie wird also außerhalb

des Systems gewonnen, indem das Gewicht gehoben wird. Der Fehler, den wir dadurch begehen, daß wir hier den Strahlungsdruck auf eine ruhende Fläche benutzen, während doch die reflektierende Fläche während der Volumenänderung sich bewegt, ist offenbar zu vernachlässigen, da man sich die Bewegung mit beliebig kleiner Geschwindigkeit erfolgend denken kann.

Bezeichnet ferner Q die unendlich kleine Wärmemenge im mechanischen Maße, welche von dem schwarzen Bodenkörper an den durchstrahlten Raum durch Mehremission abgegeben wird, so verliert der Bodenkörper bzw. das mit ihm in Verbindung stehende Wärmereservoir diese Wärme Q, wodurch seine innere Energie sich um diesen Betrag vermindert. Folglich ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, da die Summe der Strahlungsenergie, der Energie des Kolbengewichts und der Energie des Wärmereservoirs konstant bleibt:

(71) $$dU + p\,dV - Q = o.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kommt dem durchstrahlten Vakuum auch eine bestimmte Entropie zu. Denn wenn die Wärme Q von dem Wärmereservoir an den Hohlraum abgegeben wird, so verkleinert sich die Entropie des Reservoirs, und zwar verändert sie sich um:

$$-\frac{Q}{T}$$

Infolgedessen muß, da in anderen Körpern keine Änderungen eintreten — denn der starre und absolut reflektierende Kolben mit dem darauf lastenden Gewicht ändert auch bei der Bewegung seinen inneren Zustand nicht — als Kompensation eine Entropieänderung mindestens im Betrage $\frac{Q}{T}$ in der Natur eintreten, durch welche jene Verkleinerung aufgehoben wird, und hierfür kann nur die Entropie des durchstrahlten Hohlraumes in Anspruch genommen werden, die wir mit S bezeichnen wollen.

Da nun aber die hier beschriebenen Prozesse aus lauter Gleichgewichtszuständen bestehen, so sind sie vollkommen reversibel, es findet also keine Entropievermehrung statt, sondern wir haben:

(72) $$dS - \frac{Q}{T} = o,$$

oder aus (71):

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}. \tag{73}$$

In dieser Gleichung stellen die Größen U, p, V und S gewisse Eigenschaften der Wärmestrahlung vor, die durch den augenblicklichen Zustand der Strahlung vollkommen bestimmt sind. Folglich ist auch die Größe T eine gewisse Eigenschaft des Zustandes der Strahlung, d. h. die schwarze Strahlung im Hohlraum besitzt eine gewisse Temperatur T, und diese Temperatur ist diejenige eines mit der Strahlung im Wärmegleichgewicht stehenden Körpers.

§ 63. Wir wollen nun aus der letzten Gleichung diejenige Folgerung ableiten, die aus dem Umstand entspringt, daß der Zustand des betrachteten Systems und mithin auch seine Entropie durch die Werte zweier unabhängiger Variablen bestimmt ist. Als erste Variable wählen wir V, als zweite können wir entweder T, oder u, oder p wählen, von welchen drei Größen zwei durch die dritte allein bestimmt sind. Wir wollen die Temperatur T neben dem Volumen V als unabhängige Variable nehmen. Dann ergibt die Substitution von (66) und (70) in (73):

$$dS = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}dT + \frac{4u}{3T}dV. \tag{74}$$

Daraus: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}$, und $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4u}{3T}$.

Differentiiert man die erste dieser Gleichungen partiell nach V, die zweite partiell nach T, so ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3T}\frac{du}{dT} - \frac{4u}{3T^2},$$

oder:

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T}.$$

Integriert:

$$u = aT^4 \tag{75}$$

und nach (21) als spezifische Intensität der schwarzen Strahlung:

$$K = \frac{c}{4\pi}u = \frac{ac}{4\pi}\cdot T^4, \tag{76}$$

mithin als Gesamtemission der Oberflächeneinheit eines schwarzen Körpers für die Zeiteinheit, nach (7):

$$\pi K = \frac{ac}{4}T^4 = \sigma T^4. \tag{76a}$$

Ferner als Druck der schwarzen Strahlung:

(77) $$p = \frac{a}{3} T^4$$

und als Gesamtenergie der Strahlung:

(78) $$U = a T^4 \cdot V.$$

Dieses Gesetz, welches ausspricht, daß die räumliche Dichte und die spezifische Intensität der schwarzen Strahlung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional sind, ist zuerst von J. Stefan[1] auf Grund ziemlich roher Messungen aufgestellt, dann von L. Boltzmann[2] auf thermodynamischer Grundlage aus dem Maxwellschen Strahlungsdruck abgeleitet, und später durch exakte Messungen, zuerst von O. Lummer und E. Pringsheim[3], zwischen 100° und 1300° C, wobei die Temperatur durch das Gasthermometer definiert wurde, bestätigt worden. In Temperaturgebieten und bei Genauigkeitsanforderungen, für welche die Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht mehr genügend miteinander übereinstimmen oder überhaupt nicht zu ermitteln sind, kann das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz zu einer absoluten, von jeder Substanz unabhängigen Definition der Temperatur verwendet werden.

§ 64. Zur Bestimmung des Zahlenwertes der Konstante a sind in neuerer Zeit mehrfache Messungen ausgeführt worden. Gewöhnlich wird als Resultat der Wert der Konstanten σ in (76a) angegeben. Er beträgt im absoluten C.G.S.-System nach F. Kurlbaum[4] $5{,}45 \cdot 10^{-5}$, nach S. Valentiner[5] 5,58, nach W. Westphal[6] 5,57, nach W. Gerlach[7] 5,85, nach W. W. Coblentz[8] 5,72 mit derselben Zehnerpotenz. Ein rationell zu begründender Mittelwert läßt sich aus diesen Zahlen nicht wohl bilden. Wir wollen für die späteren Rechnungen den Wert $\sigma = 5{,}73 \cdot 10^{-5}$ benutzen, der ungefähr in der Mitte zwischen den drei letzt-

[1] J. Stefan, Wien. Ber. **79**, p. 391, 1879.

[2] L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, p. 291, 1884.

[3] O. Lummer und E. Pringsheim, Wied. Ann. **63**, p. 395, 1897. Ann. d. Phys. **3**, p. 159, 1900.

[4] F. Kurlbaum, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, p. 580, 1912.

[5] S. Valentiner, Ann. d. Phys. **39**, p. 489, 1912.

[6] W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, p. 897, 1913.

[7] W. Gerlach, Ann. d. Phys. **50**, p. 259, 1916.

[8] W. W. Coblentz, Phys. Rev. (2) **14**, p. 174, 1919.

genannten Werten liegt, und der sich durch seine befriedigende Übereinstimmung mit anderen universellen Konstanten empfiehlt.[1] Aus ihm ergibt sich nach (76a):

$$a = \frac{4\sigma}{c} = \frac{4 \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{10}} = 7{,}64 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\,\text{grad}^4}. \tag{79}$$

§ 65. Die Größe der Entropie S der schwarzen Strahlung ergibt sich durch Integration der Differentialgleichung (74) zu:

$$S = \frac{4}{3} a T^3 \cdot V, \tag{80}$$

wenn man, was sehr nahe liegt, über die additive Konstante der Integration so verfügt, daß für den Nullpunkt der absoluten Temperatur, also bei verschwindender Strahlungsenergie U, auch die Strahlungsentropie S verschwindet. Daraus folgt die Entropie der Volumeneinheit, oder die räumliche Entropiedichte der schwarzen Strahlung:

$$\frac{S}{V} = s = \frac{4}{3} a T^3. \tag{81}$$

§ 66. Wir wollen uns zunächst noch von einer beschränkenden Voraussetzung befreien, die wir machen mußten, um den von uns im vorigen Kapitel berechneten Wert des Maxwellschen Strahlungsdruckes anwenden zu können. Bisher hatten wir den Zylinder als fest und nur den Kolben als frei beweglich angenommen. Jetzt wollen wir uns das ganze Gefäß, bestehend aus dem Zylinder, dem schwarzen Boden und dem Kolben, der in einer bestimmten Höhe über dem Boden an der Wandung des Zylinders befestigt sei, uns im Raume frei beweglich denken. Dann muß das Gefäß als Ganzes nach dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung, da gar keine Kraft von außen darauf wirkt, dauernd in Ruhe bleiben. Dies würde übrigens auch dann gefolgert werden müssen, wenn man das Gegenwirkungsprinzip nicht von vornherein für diesen Fall als gültig anerkennen wollte. Denn würde das Gefäß in Bewegung geraten, so könnte die lebendige Kraft dieser Bewegung nur auf Kosten der Wärme des Bodenkörpers oder der Strahlungsenergie entstehen, da sonst keine andere disponible Energie in dem von einer starren Hülle umschlossenen System vorhanden ist, und

[1] L. Flamm, Phys. Zeitschr. 18, p. 515, 1917. F. Henning, Verh. d. D. Phys. Ges. 20, p. 81, 1918.

es müßte zugleich mit der Energie auch die Entropie des Körpers oder der Strahlung abnehmen, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen würde, da sonst keine Entropieänderungen in der Natur eintreten. Das Gefäß befindet sich also als Ganzes im mechanischen Gleichgewicht. Daraus folgt sogleich, daß der Druck der Strahlung auf den schwarzen Boden ebensogroß ist wie der entgegengesetzt gerichtete auf den spiegelnden Kolben, daß also der Druck der schwarzen Strahlung auf einen schwarzen Körper von der nämlichen Temperatur ebensogroß ist wie der auf einen spiegelnden Körper, und das nämliche läßt sich leicht für eine beliebige vollständig reflektierende Fläche beweisen, die man am Boden des Zylinders befindlich annehmen kann, ohne den stationären Strahlungszustand irgendwie zu stören. Daher läßt sich bei allen vorhergehenden Betrachtungen das Spiegelmetall durch einen beliebigen vollständig reflektierenden oder auch durch einen schwarzen Körper von der Temperatur des Bodenkörpers ersetzen, und man kann allgemein den Satz aussprechen, daß der Strahlungsdruck nur von der Beschaffenheit der hin- und hergehenden Strahlung, nicht aber von der Beschaffenheit der angrenzenden Substanz abhängt.

§ 67. Wenn bei der Hebung des Kolbens die Temperatur des schwarzen Bodenkörpers durch entsprechende Wärmezufuhr aus einem Reservoir konstant erhalten wird, so verläuft der Vorgang isotherm. Dann bleibt mit der Temperatur T auch die Energiedichte u, der Strahlungsdruck p und die Entropiedichte s konstant; infolgedessen wächst die Gesamtenergie der Strahlung von $U = uV$ auf $U' = uV'$, die Entropie von $S = sV$ auf $S' = sV'$, und für die aus dem Wärmereservoir zugeführte Wärme erhält man durch Integration von (72) bei konstantem T:

$$Q = T \cdot (S' - S) = Ts \cdot (V' - V)$$

oder nach (81) und (75):

$$Q = \frac{4}{3} a T^4 (V' - V) = \frac{4}{3}(U' - U)$$

Wie man sieht, übersteigt die von außen zugeführte Wärme den Betrag der Vermehrung der Strahlungsenergie $(U' - U)$ um $\frac{1}{3}(U' - U)$. Diese Mehrzufuhr von Wärme ist nötig, um die

mit der Vergrößerung des Strahlungsvolumens verbundene äußere Arbeit zu leisten.

§ 68. Betrachten wir auch einen reversibeln adiabatischen Prozeß. Hierfür ist notwendig, daß nicht nur der Kolben und die Mantelfläche, sondern auch der Boden des Zylinders als vollständig reflektierend, etwa als weiß, vorausgesetzt wird. Dann ist bei der Kompression oder Ausdehnung des Strahlungsraumes die von außen zugeführte Wärme $Q = 0$, und die Energie der Strahlung ändert sich nur um den Betrag der äußeren Arbeit $p \cdot dV$. Um indessen sicher zu sein, daß bei einem endlichen adiabatischen Prozeß die Strahlung in jedem Augenblick vollständig stabil ist, d. h. den Charakter der schwarzen Strahlung besitzt, wollen wir innerhalb des evakuierten Hohlraumes noch ein minimales Kohlestäubchen als vorhanden voraussetzen. Dieses Körperchen, von dem wir annehmen können, daß es für sämtliche Strahlenarten ein von Null verschiedenes Absorptionsvermögen besitzt, dient nur dazu, um das stabile Gleichgewicht der Strahlung im Hohlraum herzustellen (§ 51f.) und dadurch die Reversibilität des Vorgangs zu verbürgen, während seine Körperwärme gegen die Strahlungsenergie U so klein angenommen werden kann, daß die zu einer merklichen Temperaturänderung des Stäubchens erforderliche Wärmezufuhr ganz zu vernachlässigen ist. Dann herrscht in jedem Augenblick des Prozesses absolut stabiles Strahlungsgleichgewicht, und die Strahlung besitzt die Temperatur des in dem Hohlraum befindlichen Stäubchens. Volumen, Energie und Entropie des Stäubchens können ganz vernachlässigt werden.

Bei der reversibeln adiabatischen Änderung bleibt nach (72) die Entropie S des Systems konstant. Es folgt also als Bedingung dieses Prozesses aus (80):

$$T^3 \cdot V = \text{const}$$

oder auch nach (77):

$$p \cdot V^{\frac{4}{3}} = \text{const},$$

d. h. bei adiabatischer Kompression steigt die Strahlungstemperatur und der Strahlungsdruck in bestimmt anzugebender Weise. Die Energie der Strahlung U ändert sich dabei nach dem Gesetz:

$$\frac{U}{T} = \tfrac{3}{4} S = \text{const},$$

d. h. sie wächst proportional der absoluten Temperatur, trotzdem das Volumen kleiner wird.

§ 69. Wir wollen schließlich noch als weiteres Beispiel einen einfachen Fall eines irreversibeln Prozesses betrachten. Der allseitig von absolut reflektierenden Wänden umschlossene Hohlraum vom Volumen V sei gleichmäßig von schwarzer Strahlung erfüllt. Nun stelle man, etwa durch Drehen eines Hahnes, an irgend einer Stelle der Wandung eine kleine Öffnung her, durch welche die Strahlung in einen anderen ebenfalls von absolut reflektierenden festen Wänden umgebenen vollständig evakuierten Raum austreten kann. Dann wird die Strahlung zunächst einen sehr unregelmäßigen Charakter annehmen, nach einiger Zeit aber wird sich ein stationärer Strahlungszustand einstellen, der beide kommunizierende Räume, deren Gesamtvolumen V' sei, gleichmäßig erfüllt. Durch die Anwesenheit eines Kohlestäubchens sei dafür gesorgt, daß auch im neuen Zustand alle Bedingungen der schwarzen Strahlung erfüllt sind. Dann ist, weil weder äußere Arbeit noch äußere Wärmezufuhr stattgefunden hat, nach dem ersten Hauptsatz die Energie im neuen Zustand gleich der im alten: $U' = U$, und daher nach (78):

$$T'^4 V' = T^4 V$$

$$\frac{T'}{T} = \sqrt[4]{\frac{V}{V'}}$$

und dadurch der neue Gleichgewichtszustand vollkommen bestimmt. Da $V' > V$, so ist die Temperatur der Strahlung durch den Vorgang erniedrigt worden.

Nach dem zweiten Hauptsatz muß die Entropie des Systems gewachsen sein, da sonst keine äußeren Veränderungen stattgefunden haben; in der Tat ist nach (80):

$$\frac{S'}{S} = \frac{T'^3 V'}{T^3 V} = \sqrt[4]{\frac{V'}{V}} > 1 . \tag{82}$$

§ 70. Wenn der Vorgang der irreversibeln adiabatischen Ausdehnung der Strahlung vom Volumen V auf das Volumen V' genau ebenso erfolgt, wie vorhin beschrieben, nur mit dem einzigen Unterschied, daß kein Kohlestäubchen in das Vakuum eingelagert ist, so wird nach Herstellung des gleichmäßigen Strahlungszustandes, welche infolge der diffusen Reflexion an den Wänden des Hohlraums nach gehöriger Zeit eintreten wird,

im neuen Volumen V' die Strahlung nicht mehr den Charakter der schwarzen Strahlung haben, also auch keine bestimmte Temperatur besitzen. Wohl aber besitzt auch dann die Strahlung, wie überhaupt jedes in einem bestimmten Zustand befindliche physikalische System, eine bestimmte Entropie, die nach dem zweiten Hauptsatz größer ist als die anfängliche S, aber nicht so groß als die oben in (82) ausgedrückte S'. Ihre Berechnung kann erst auf Grund späterer Sätze erfolgen (vgl. § 103). Bringt man dann nachträglich in das Vakuum ein Kohlestäubchen, so stellt sich durch einen zweiten irreversibeln Prozeß das absolut stabile Strahlungsgleichgewicht her, indem die Strahlung bei konstanter Gesamtenergie und konstantem Gesamtvolumen die normale Energieverteilung der schwarzen Strahlung annimmt, und die Entropie steigt dabei auf den durch (82) gegebenen Maximalwert S'.

Drittes Kapitel. Wiensches Verschiebungsgesetz.

§ 71. Wenn durch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz die Abhängigkeit der räumlichen Dichte u und der spezifischen Intensität K der schwarzen Strahlung von der Temperatur bestimmt ist, so ist dadurch für die Kenntnis der auf eine bestimmte Schwingungszahl ν bezogenen räumlichen Strahlungsdichte $\mathfrak{u}_\nu$, und der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ der monochromatischen Strahlung, welche miteinander durch die Gleichung (24), und mit u und K durch die Gleichungen (22) und (12) verknüpft sind, noch verhältnismäßig wenig gewonnen, und es bleibt als ein Hauptproblem der Theorie der Wärmestrahlung die Aufgabe bestehen, die Größen $\mathfrak{u}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu$ für die schwarze Strahlung im Vakuum, und dadurch nach (42) auch in jedem beliebigen Medium, als Funktionen von ν und T zu bestimmen, oder mit anderen Worten: die Verteilung der Energie im Normalspektrum für jede beliebige Temperatur anzugeben. Ein wesentlicher Schritt zur Lösung dieser Aufgabe ist in dem von W. Wien aufgestellten sogenannten „Verschiebungsgesetz“[1]

[1] W. Wien, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin vom 9. Febr. 1893, p. 55. Wied. Ann. 52, p. 132, 1894. Vgl. ferner u. a.: M. Thiesen, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2, p. 65, 1900. H. A. Lorentz, Akad. d. Wissensch. Amsterdam, 18. Mai 1901, p. 607. M. Abraham, Ann. d. Phys. 14, p. 236, 1904.

enthalten, dessen Bedeutung darin besteht, daß es die Funktionen $\mathfrak{u}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu$ der beiden Argumente ν und T auf eine Funktion eines einzigen Arguments zurückführt.

Den Ausgangspunkt des Wienschen Verschiebungsgesetzes bildet folgender Satz. Wenn die in einem vollständig evakuierten Hohlraum mit absolut reflektierenden Wänden enthaltene schwarze Strahlung adiabatisch und unendlich langsam komprimiert oder dilatiert wird, wie im § 68 beschrieben wurde, so behält die Strahlung, auch ohne daß ein Kohlestäubchen sich im Vakuum befindet, stets den Charakter der schwarzen Strahlung bei. Der Prozeß verläuft also auch im absoluten Vakuum genau so wie im § 68 berechnet wurde, und die dort als Vorsichtsmaßregel angewandte Einführung des Kohlestäubchens zeigt sich als überflüssig, allerdings nur in diesem speziellen Falle, nicht etwa auch in dem § 70 beschriebenen Falle.

Die Richtigkeit des ausgesprochenen Satzes ergibt sich aus folgendem. Man komprimiere den anfänglich mit schwarzer Strahlung erfüllten vollständig evakuierten Hohlzylinder adiabatisch und unendlich langsam auf einen endlichen Bruchteil seines ursprünglichen Volumens. Wäre nun, nach Vollendung der Kompression, die Strahlung nicht mehr schwarz, so bestände kein stabiles thermodynamisches Gleichgewicht der Strahlung (§ 51). Dann könnte man durch Einbringung eines Kohlestäubchens, dem im Vergleich zur Strahlungsenergie keine merkliche Körperwärme zukommt, bei konstantem Volumen und konstanter Gesamtenergie der Strahlung eine endliche Umwandlung, nämlich den Übergang zum absolut stabilen Strahlungszustand, und damit eine endliche Entropievermehrung des Systems herbeiführen. Diese Veränderung würde natürlich nur die spektrale Strahlungsdichte $\mathfrak{u}_\nu$ betreffen, während dagegen die gesamte Energiedichte u konstant bleibt. Nachdem dies geschehen, könnte man, das Kohlestäubchen in dem Raume belassend, den Hohlzylinder wieder adiabatisch und unendlich langsam auf sein ursprüngliches Volumen vergrößern und hierauf das Kohlestäubchen entfernen. Dann hat das System einen Kreisprozeß durchgemacht, ohne daß irgendwelche äußere Veränderungen zurückgeblieben sind. Denn Wärme ist überhaupt weder zu- noch abgeleitet worden, und die auf die Kompression verwendete mechanische Arbeit ist bei der Ausdehnung genau wieder ge-

wonnen worden; denn diese hängt, ebenso wie der Strahlungsdruck, nur von der Gesamtdichte u der Strahlungsenergie, nicht von ihrer spektralen Verteilung ab. Infolgedessen ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik auch die gesamte Strahlungsenergie am Schluß wieder dieselbe wie am Anfang und daher auch die Temperatur der schwarzen Strahlung wieder die nämliche. Das Kohlestäubchen und seine Veränderung zählt nicht mit; denn seine Energie und Entropie sind verschwindend klein gegen die betreffenden Größen des Systems. Der Prozeß ist also in allen Einzelheiten rückgängig gemacht, man kann ihn beliebig oft hintereinander wiederholen, ohne daß irgend eine dauernde Veränderung in der Natur eintritt. Dies widerspricht der oben gemachten Voraussetzung einer endlichen Entropievermehrung; denn eine solche läßt sich, wenn einmal eingetreten, auf keinerlei Weise vollständig rückgängig machen. Es kann also durch die Einbringung des Kohlestäubchens in den Strahlungsraum keine endliche Entropievermehrung herbeigeführt worden sein, sondern die Strahlung befand sich schon vorher und jederzeit im stabilen Gleichgewichtszustand.

§ 72. Damit das Wesentliche dieses wichtigen Beweises noch klarer hervortritt, sei auf eine analoge einigermaßen naheliegende Betrachtung hingewiesen. Ein Hohlraum, in dem sich anfänglich ein Dampf gerade im Zustand der Sättigung befindet, werde adiabatisch und unendlich langsam komprimiert.

„Dann verbleibt der Dampf bei beliebiger endlicher adiabatischer Kompression immer gerade im Zustand der Sättigung. Denn würde er z. B. bei der Kompression übersättigt werden, so könnte man, nachdem die Kompression auf einen merklichen Bruchteil des ursprünglichen Volumens stattgefunden hat, durch Einbringung eines winzigen Flüssigkeitströpfchens, dem keine merkliche Masse und Wärmekapazität zukommt, bei konstantem Volumen und konstanter Gesamtenergie die Kondensation einer endlichen Menge Dampf, und damit den endlichen Übergang in einen stabileren Zustand, also eine endliche Entropievermehrung des Systems herbeiführen. Nachdem dies geschehen, könnte man das Volumen wieder adiabatisch und unendlich langsam vergrößern, bis alle Flüssigkeit verdampft ist, und dadurch den Prozeß vollständig rückgängig machen, was der angenommenen Entropievermehrung widerspricht."

Ein solches Beweisverfahren würde deshalb fehlerhaft sein, weil durch den beschriebenen Prozeß die eingetretene Veränderung keineswegs vollständig rückgängig gemacht ist. Denn da die bei der Kompression des übersättigten Dampfes aufgewendete mechanische Arbeit nicht gleich ist der bei der Ausdehnung des gesättigten Dampfes wiedergewonnenen, so entspricht einem bestimmten Volumen des Systems bei der Kompression eine andere Energie als bei der Ausdehnung, und deshalb kann auch das Volumen, bei dem alle Flüssigkeit gerade wieder verdampft ist, nicht gleich dem ursprünglichen Anfangsvolumen sein. Die gemutmaßte Analogie ist also hinfällig, und die oben in Anführungszeichen gesetzte Behauptung unrichtig.

§ 73. Wir wollen uns nun wieder den in § 68 beschriebenen reversibeln adiabatischen Prozeß mit der in dem evakuierten Hohlzylinder mit weißen Wänden und weißem Boden befindlichen schwarzen Strahlung ausgeführt denken, indem wir den aus absolut spiegelndem Metall bestehenden Kolben unendlich langsam herabsinken lassen, nur mit dem Unterschied, daß sich diesmal kein Kohlestäubchen in dem Zylinder befindet. Dann verläuft der Prozeß, wie wir jetzt wissen, genau so wie dort. Wir können uns aber nun, da jetzt überhaupt keine Emission und Absorption der Strahlung stattfindet, Rechenschaft geben von den Änderungen, welche die einzelnen Strahlenbündel des Systems an Farbe und Intensität erleiden. Solche Änderungen treten natürlich nur bei der Reflexion an dem bewegten Metallspiegel, nicht bei der Reflexion an den ruhenden Wänden und an dem ruhenden Boden des Zylinders ein.

Wenn der spiegelnde Kolben mit der konstanten unendlich kleinen Geschwindigkeit v sich herabsenkt, so werden die ihn währenddem treffenden monochromatischen Strahlenbündel bei der Reflexion eine Änderung ihrer Farbe, ihrer Intensität und ihrer Richtung erleiden. Betrachten wir diese verschiedenen Einflüsse der Reihe nach hintereinander.[1]

---

[1] Die allgemeine Lösung des Problems der Reflexion eines Strahlenbündels an einer bewegten absolut spiegelnden Fläche, auch bei beliebig großer Geschwindigkeit derselben, findet sich in der § 71 zitierten Abhandlung von M. Abraham. Vgl. auch desselben Autors Lehrbuch: Elektromagnetische Theorie der Strahlung (Leipzig, B. G. Teubner, 1920).

§ 74. Zunächst fragen wir nach der Farbenänderung, die ein monochromatischer Strahl durch Reflexion an dem unendlich langsam bewegten Spiegel erleidet, und betrachten zu diesem Zweck erst den Fall eines in normaler Richtung, von unten nach oben, auf den Spiegel fallenden und daher auch in normaler Richtung, von oben nach unten, reflektierten Strahles. Die Ebene A (Fig. 5) bedeute die Lage des Spiegels zur Zeit t, die Ebene A' die zur Zeit $t + \delta t$, wobei die Entfernung $AA' = v \cdot \delta t$, wenn v die Geschwindigkeit des Spiegels bedeutet. Denken wir uns nun durch das durchstrahlte Vakuum in gehöriger Entfernung vom Spiegel eine dem Spiegel parallele ruhende Ebene B gelegt und nennen wir λ die Wellenlänge des auf den Spiegel treffenden, λ' die Wellenlänge des vom Spiegel reflektierten Strahles, so liegen zur Zeit t auf der Strecke AB des durchstrahlten Vakuums $\frac{AB}{\lambda}$ Wellen des einfallenden, und $\frac{AB}{\lambda'}$ Wellen des reflektierten Strahles, was man sich etwa dadurch versinnlichen kann, daß man die elektrische Feldstärke in den verschiedenen Punkten je eines der beiden Strahlen zur Zeit t sich in Form einer Sinuskurve aufgezeichnet denkt. Im ganzen liegen also zur Zeit t in dem Zwischenraum zwischen A und B



Fig. 5.

$$AB \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right)$$

Wellen, einfallender und reflektierter Strahl zusammengenommen. Da diese Anzahl sehr groß ist, so kommt es nicht darauf an, ob es eine ganze Zahl ist oder nicht.

Ebenso liegen zur Zeit $t + \delta t$, wenn sich der Spiegel in A' befindet, in dem Zwischenraum zwischen A' und B im ganzen

$$A'B \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right) \text{ Wellen.}$$

Die letzte Zahl wird kleiner sein als die erste, da in dem kleineren Zwischenraum $A'B$ eine geringere Anzahl Wellen von beiden Arten Platz finden, als vorher in dem größeren Zwischen-

raum AB. Der Rest der Wellen muß während der Zeit δt aus dem Zwischenraum zwischen dem bewegten Spiegel und der ruhenden Ebene B hinausgedrängt worden sein, und zwar durch die Ebene B hindurch nach unten; denn auf andere Weise kann keine Welle aus dem betrachteten Raum verschwinden, da die elektrische Feldstärke in der Spiegelebene stets einen Knoten hat.

Nun gehen durch die ruhende Ebene B in der Zeit δt in der Richtung nach oben: $\nu' \cdot \delta t$ Wellen, in der Richtung nach unten: $\nu \cdot \delta t$ Wellen; folglich ist die Differenz:

$$(\nu' - \nu)\,\delta t = (AB - A'B) \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right)$$

oder da:

$$AB - A'B = v \cdot \delta t$$

und

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \qquad \lambda' = \frac{c}{\nu'}$$

$$\nu' = \frac{c + v}{c - v} \cdot \nu,$$

oder, da v unendlich klein gegen c,

$$\nu' = \nu\left(1 + \frac{2v}{c}\right).$$

§ 75. Wenn die Strahlung nicht in normaler Richtung, sondern unter dem spitzen Einfallswinkel ϑ auf den Spiegel

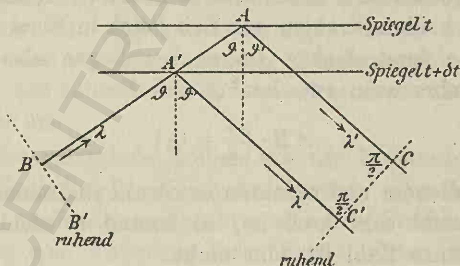


Fig. 6.

fällt, so kann man eine ganz ähnliche Betrachtung anstellen, nur mit dem Unterschied, daß dann der Schnittpunkt A eines bestimmten ins Auge gefaßten Strahles BA mit dem Spiegel zur Zeit t eine andere Lage auf dem Spiegel hat als der Schnittpunkt A' desselben Strahles mit dem Spiegel zur Zeit $t + \delta t$ (Fig 6). Die Anzahl der Wellen, welche zur Zeit t auf dem

Strecke BA liegen, ist $\frac{BA}{\lambda}$. Ebenso ist zu der nämlichen Zeit t die Anzahl der Wellen auf der Strecke AC, welche die Entfernung des Punktes A von einer im Vakuum ruhenden Wellenebene CC' des reflektierten Strahles darstellt, $\frac{AC}{\lambda'}$. Im ganzen liegen also zur Zeit t auf der Strecke BAC des betrachteten Strahles

$$\frac{BA}{\lambda} + \frac{AC}{\lambda'}$$

Wellen. Hierbei sei noch bemerkt, daß der Reflexionswinkel ϑ' nicht genau gleich dem Einfallswinkel ist, sondern, wie sich durch eine einfache geometrische Überlegung auf Grund des HUYGENSschen Prinzips zeigen läßt, etwas kleiner. Die Differenz zwischen ϑ und ϑ' wird sich aber für unsere Berechnung als unwesentlich erweisen.

Ferner liegen zur Zeit $t + \delta t$, wenn der Spiegel durch A' geht, auf der Strecke $BA'C'$

$$\frac{BA'}{\lambda} + \frac{A'C'}{\lambda'}$$

Wellen. Die letzte Zahl ist kleiner als die erste, und zwar muß die Differenz gleich der Anzahl der Wellen sein, welche während der Zeit δt aus dem Raume, der durch die ruhende Ebene BB' und durch die ruhende Ebene CC' begrenzt wird, im ganzen hinausgedrängt worden sind. Denn der Spiegel wirft die Wellen zurück, ohne sie zu verschlucken.

Nun gehen durch die Ebene BB' in der Zeit δt in den Raum hinein $\nu \cdot \delta t$ Wellen, durch die Ebene CC' aus dem Raum hinaus $\nu' \cdot \delta t$ Wellen. Folglich ist

$$(\nu' - \nu) \cdot \delta t = \left(\frac{BA}{\lambda} + \frac{AC}{\lambda'}\right) - \left(\frac{BA'}{\lambda} + \frac{A'C'}{\lambda'}\right).$$

Es ist aber:

$$BA - BA' = AA' = \frac{v \cdot \delta t}{\cos\vartheta}$$

$$AC - A'C' = AA' \cdot \cos(\vartheta + \vartheta')$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}. \qquad \lambda' = \frac{c}{\nu'}.$$

Folglich:

$$\nu' = \frac{c\cos\vartheta + v}{c\cos\vartheta - v\cos(\vartheta + \vartheta')} \cdot \nu.$$

Diese Beziehung gilt vollkommen genau für eine beliebig große Geschwindigkeit v des bewegten Spiegels. Da nun in unserem Fall v unendlich klein ist gegen c, so wird einfacher:

$$\nu' = \nu \cdot \left(1 + \frac{v}{c \cos \vartheta} \cdot [1 + \cos(\vartheta + \vartheta')]\right).$$

Die Differenz der Winkel ϑ und ϑ' ist jedenfalls von der Größenordnung $\frac{v}{c}$; daher kann man hier ohne merklichen Fehler ϑ' durch ϑ ersetzen, und erhält so:

$$\nu' = \nu \cdot \left(1 + \frac{2 v \cos \vartheta}{c}\right) \tag{83}$$

als Schwingungszahl des reflektierten Strahles für schiefe Inzidenz.

§ 76. Aus dem Vorstehenden erhellt, daß die Schwingungszahlen aller auf den bewegten Spiegel treffenden Strahlen durch die Reflexion vergrößert werden, wenn sich der Spiegel gegen die Strahlung bewegt, dagegen verkleinert werden, wenn der Spiegel sich in Richtung der auffallenden Strahlung bewegt ($v < o$). Dabei wird aber die gesamte auf den bewegten Spiegel fallende Strahlung einer bestimmten Schwingungszahl ν keineswegs wieder als monochromatische Strahlung reflektiert, sondern die Farbenänderung bei der Reflexion hängt wesentlich mit von dem Einfallswinkel ϑ ab. Daher kann man von einer bestimmten spektralen „Verschiebung" der Farbe nur bei einem einzelnen bestimmt gerichteten Strahlenbündel, dagegen bei der gesamten monochromatischen Strahlung höchstens von einer spektralen „Zersplitterung" reden. Die Farbenänderung ist am größten für normale Inzidenz, sie verschwindet ganz für streifende Inzidenz.

§ 77. Berechnen wir zweitens die Energieänderung, welche der bewegte Spiegel der auftreffenden Strahlung erteilt, und zwar gleich für den allgemeinen Fall der schiefen Inzidenz. Ein monochromatisches unendlich dünnes unpolarisiertes Strahlenbündel, welches unter dem Einfallswinkel ϑ auf ein Flächenelement des Spiegels trifft, möge in der Zeit δt die Energie $I \cdot \delta t$ auf den bewegten Spiegel fallen lassen. Dann beträgt die mechanische Druckkraft des Strahlenbündels normal auf den Spiegel nach Gleichung (64) bis auf verschwindend kleine Größen:

$$\mathfrak{F} = \frac{2 \cos \vartheta}{c} \cdot I$$

und die bei der Bewegung des Spiegels in der Zeit δt von außen gegen die auftreffende Strahlung geleistete Arbeit ist mit demselben Grade der Annäherung:

$$\mathfrak{F}\, v\, \delta t = \frac{2\, v \cos \vartheta}{c} \cdot I\, \delta t\,. \tag{84}$$

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie muß sich dieser Arbeitsbetrag in der Energie der reflektierten Strahlung wiederfinden. Daher besitzt das reflektierte Strahlenbündel eine größere Intensität als das auffallende, es liefert nämlich in der Zeit δt die Energie:[1]

$$I\, \delta t + \mathfrak{F}\, v\, \delta t = I \left(1 + \frac{2\, v \cos \vartheta}{c}\right) \delta t = I' \delta t\,. \tag{85}$$

Man kann also zusammenfassend sagen: Durch die Reflexion eines unter dem Einfallswinkel ϑ auftreffenden monochromatischen unpolarisierten Elementarstrahlenbündels an dem gegen die Strahlung mit der unendlich kleinen Geschwindigkeit v bewegten Spiegel wird während der Zeit δt die Strahlungsenergie $I\, \delta t$, deren Schwingungszahlen von ν bis $\nu + d\nu$ reichen, in die Strahlungsenergie $I' \delta t$ mit dem Schwingungsintervall $(\nu', \nu' + d\nu')$ verwandelt, wobei I' durch (85), ν' durch (83) und dementsprechend $d\nu'$, die Spektralbreite des reflektierten Bündels, durch:

$$d\nu' = d\nu \left(1 + \frac{2\, v \cos \vartheta}{c}\right) \tag{86}$$

gegeben ist. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß

$$\frac{I'}{I} = \frac{\nu'}{\nu} = \frac{d\nu'}{d\nu}. \tag{87}$$

Der absolute Betrag der bei dieser Verwandlung verschwundenen Strahlungsenergie ist nach Gleichung (13):

$$I \cdot \delta t = 2\, \mathfrak{K}_\nu\, d\sigma \cos \vartheta\, d\Omega\, d\nu\, \delta t \tag{88}$$

und daher der absolute Betrag der dabei neu entstandenen Strahlungsenergie nach (85):

$$I' \cdot \delta t = 2\, \mathfrak{K}_\nu\, d\sigma \cos \vartheta\, d\Omega\, d\nu \left(1 + \frac{2\, v \cos \vartheta}{c}\right) \delta t. \tag{89}$$

---

[1] Es versteht sich, daß die durch die Bewegung des Spiegels verursachte Intensitätsänderung bei der Reflexion sich auch rein elektrodynamisch ableiten läßt, da ja die Elektrodynamik mit dem Energieprinzip in Übereinstimmung ist. Dieser Weg ist etwas umständlicher, dafür gewährt er aber einen tieferen Einblick in die Einzelheiten des Vorgangs der Reflexion.

In diesen beiden Ausdrücken wäre streng genommen noch eine unendlich kleine Korrektur anzubringen, da die durch die Gleichung (88) ausgedrückte Größe I die Energiestrahlung auf ein ruhendes Flächenelement $d\sigma$ darstellt, während doch durch die Bewegung von $d\sigma$ gegen das auftreffende Strahlenbündel die auffallende Strahlung etwas vermehrt wird. Indessen können die entsprechenden Zusatzglieder hier ohne merklichen Fehler fortgelassen werden, weil die durch sie bedingte Korrektur nur darin bestehen würde, daß zu der hier berechneten Energieverwandlung noch eine verhältnismäßig unendlich kleine Energieverwandlung von ganz derselben Art hinzukäme, mit einer von zweiter Ordnung unendlich kleinen äußeren Arbeit.[1]

§ 78. Was endlich die Richtungsänderungen betrifft, welche den auftreffenden Strahlen durch die Reflexion an dem bewegten Spiegel erteilt werden, so brauchen wir uns der Berechnung derselben hier gar nicht zu unterziehen. Denn wenn die Bewegung des Spiegels nur hinreichend langsam erfolgt, so werden alle Ungleichmäßigkeiten in der Richtung der Strahlung sogleich wieder durch die weitere Reflexion an den Gefäßwänden ausgeglichen werden. Wir können uns ja den ganzen Prozeß in sehr vielen kleinen Intervallen ausgeführt denken, in der Weise, daß der Kolben, nachdem er eine sehr kleine Wegstrecke mit unendlich kleiner Geschwindigkeit zurückgelegt hat, eine Zeitlang in Ruhe gehalten wird, und zwar so lange, bis alle etwa entstandenen Ungleichmäßigkeiten in den Strahlungsrichtungen durch die Reflexion an den weißen Wänden des Hohlzylinders wieder zum Verschwinden gebracht sind. Wenn man dies Verfahren genügend lange fortsetzt, so kann man die Kompression der Strahlung bis zu einem beliebig kleinen Bruchteil des ursprünglichen Volumens fortsetzen, und dabei stets die Strahlung als nach allen Richtungen gleichmäßig betrachten. Dieser stetig

[1] Bei Ausführung der genannten Korrektur würde die rechte Seite der Gleichung (88) und ebenso die der Gleichung (89) noch den Faktor $\left(1 + \frac{v}{c\cos\vartheta}\right)$ erhalten, und dementsprechend käme in den späteren Ausdrücken (92) und (93) der Faktor $\left(1 + \frac{2v}{c}\right)$ hinzu, mit Vernachlässigung eines Gliedes mit v^2 in (93). Bei der Bildung der Differenz von (92) und (93) fällt dann die ganze Korrektur fort.

wirkende Ausgleichungsprozeß betrifft natürlich nur die Verschiedenheit der Strahlungsrichtungen; denn Farben- und Intensitätsänderungen der Strahlung, die einmal eingetreten sind, wenn auch noch so minimaler Größe, können offenbar durch Reflexion an total reflektierenden ruhenden Wänden mit der Zeit niemals ausgeglichen werden, sondern bleiben konstant weiter bestehen.

§ 79. Mit Hilfe der gewonnenen Sätze sind wir nun imstande, für den Fall der unendlich langsamen adiabatischen Kompression des von gleichmäßiger Strahlung erfüllten vollkommen evakuierten Hohlzylinders die Änderung der Strahlungsdichte für jede einzelne Schwingungszahl zu berechnen. Wir fassen zu diesem Zwecke die Strahlung innerhalb eines bestimmten unendlich kleinen Intervalls von Schwingungszahlen, nämlich von ν bis $\nu + d\nu$, zur Zeit t ins Auge, und fragen nach der Änderung, welche die gesamte Strahlungsenergie, die in dieses bestimmte unveränderliche Intervall fällt, während der Zeit δt erleidet.

Zur Zeit t ist diese Strahlungsenergie nach § 23 $V\mathfrak{u} \cdot d\nu$, zur Zeit $t + \delta t$ ist sie $(V\mathfrak{u} + \delta(V\mathfrak{u})) \cdot d\nu$, also die zu berechnende Änderung:

$$\delta(V\mathfrak{u}) \cdot d\nu \tag{90}$$

Die monochromatische Strahlungsdichte $\mathfrak{u}$ ist hierbei als Funktion der beiden voneinander unabhängigen Variabeln ν und t zu betrachten, deren Differentiale durch die Zeichen d und δ unterschieden sind.

Die Änderung der monochromatischen Strahlungsenergie kommt lediglich bei der Reflexion an dem bewegten Spiegel, und zwar dadurch zustande, daß erstens gewisse Strahlen, welche zur Zeit t dem Intervall $(\nu, d\nu)$ angehören, durch die bei der Reflexion erlittene Farbenänderung aus diesem Intervall austreten, und daß zweitens gewisse Strahlen, welche zur Zeit t nicht dem Intervall $(\nu, d\nu)$ angehören, durch die bei der Reflexion erlittene Farbenänderung in dieses Intervall eintreten. Wir berechnen beide Einflüsse nacheinander. Die Berechnung wird wesentlich vereinfacht, wenn wir die Breite dieses Intervalls: $d\nu$ so klein nehmen, daß:

$$d\nu \text{ klein gegen } \frac{v}{c} \cdot \nu, \tag{91}$$

was deshalb möglich ist, weil $d\nu$ und ν gar nicht voneinander abhängen.

§ 80. Die Strahlen, welche zur Zeit t dem Intervall $(\nu, d\nu)$ angehören und in der Zeit δt infolge der Reflexion am bewegten Spiegel aus diesem Intervall austreten, sind einfach alle diejenigen, welche während der Zeit δt den bewegten Spiegel treffen. Denn die Farbenänderung, die ein solcher Strahl erleidet, ist nach (83) und (91) groß gegen die Breite $d\nu'$ des ganzen Intervalls. Wir haben hier also nur die Energie zu berechnen, welche während der Zeit δt durch die Strahlen des Intervalls $(\nu, d\nu)$ auf den Spiegel geworfen wird.

Für ein Elementarstrahlenbündel, das unter dem Einfallswinkel ϑ auf das Element $d\sigma$ der Spiegelfläche fällt, ist diese Energie nach (88) und (5):

$$I\delta t = 2\mathfrak{K}_\nu d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu\, \delta t = 2\mathfrak{K}_\nu d\sigma \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\nu\, \delta t,$$

also für die gesamte monochromatische Strahlung, die auf die ganze Spiegelfläche F auffällt, durch Integration über φ von 0 bis 2π, über ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, und über $d\sigma$ von 0 bis F:

$$2\pi F \mathfrak{K}_\nu d\nu\, \delta t. \tag{92}$$

Diese Strahlungsenergie tritt also während der Zeit δt aus dem betrachteten Schwingungszahlintervall $(\nu, d\nu)$ heraus.

§ 81. Bei der Berechnung derjenigen Strahlungsenergie, welche während der Zeit δt durch die Reflexion an dem bewegten Spiegel in das Intervall $(\nu, d\nu)$ eintritt, müssen wir die unter verschiedenen Einfallswinkeln auf den Spiegel treffenden Strahlen gesondert betrachten. Da bei positivem v die Schwingungszahl durch die Reflexion vergrößert wird, so besitzen die hier zu betrachtenden Strahlen zur Zeit t eine Schwingungszahl $\nu_1 < \nu$. Nehmen wir nun zur Zeit t ein monochromatisches Strahlenbündel vom Schwingungsintervall $(\nu_1, d\nu_1)$, welches unter dem Einfallswinkel ϑ auf den Spiegel trifft, so wird es durch die Reflexion immer und nur dann in das Intervall $(\nu, d\nu)$ eintreten, wenn

$$\nu = \nu_1\left(1 + \frac{2v\cos\vartheta}{c}\right) \quad \text{und} \quad d\nu = d\nu_1\left(1 + \frac{2v\cos\vartheta}{c}\right).$$

Diese Beziehungen ergeben sich, wenn man in die Gleichungen (83) und (86) an die Stelle von ν und ν', der Schwingungszahlen

vor der Reflexion und nach der Reflexion, beziehungsweise ν_1 und ν setzt.

Die Energie, welche dieses Strahlenbündel während der Zeit δt in das Intervall (ν, $d\nu$) hineinbringt, ergibt sich aus (89), wenn man darin ebenfalls ν_1 an die Stelle von ν setzt, zu:

$$2\,\mathfrak{K}_{\nu_1}\,d\sigma\cos\vartheta\,d\Omega\,d\nu_1\left(1+\frac{2v\cos\vartheta}{c}\right)\delta t = 2\,\mathfrak{K}_{\nu_1}\,d\sigma\cos\vartheta\,d\Omega\,d\nu\,\delta t.$$

Nun ist:

$$\mathfrak{K}_{\nu_1} = \mathfrak{K}_\nu + (\nu_1-\nu)\cdot\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}+\ldots,$$

wobei wir voraussetzen, daß $\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}$ endlich ist. Also bis auf unendlich kleine Größen höherer Ordnung:

$$\mathfrak{K}_{\nu_1} = \mathfrak{K}_\nu - \frac{2\nu v\cos\vartheta}{c}\,\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}.$$

Dadurch wird die gesuchte Energie:

$$2\,d\sigma\left(\mathfrak{K}_\nu - \frac{2\nu v\cos\vartheta}{c}\,\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,d\nu\,\delta t,$$

und durch Integration dieses Ausdrucks über $d\sigma$, φ und ϑ, wie oben, ergibt sich die gesamte Strahlungsenergie, welche während der Zeit δt in das Schwingungszahlintervall (ν, $d\nu$) neu eintritt:

$$2\pi F\left(\mathfrak{K}_\nu - \frac{4}{3}\,\frac{\nu v}{c}\,\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}\right)d\nu\,\delta t. \qquad (93)$$

§ 82. Die Differenz der Ausdrücke (93) und (92) ergibt die gesamte Änderung (90), also:

$$-\frac{8\pi}{3}\,F\frac{\nu v}{c}\,\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}\,\delta t = \delta(V\mathfrak{u})$$

oder nach (24):

$$-\frac{1}{3}\,Fv\nu\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial\nu}\delta t = \delta(V\mathfrak{u})$$

oder endlich, da $Fv\delta t$ gleich ist der Abnahme des Volumens V:

$$\frac{1}{3}\,\nu\,\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial\nu}\,\delta V = \delta(V\mathfrak{u}) = \mathfrak{u}\,\delta V + V\delta\mathfrak{u}, \qquad (94)$$

woraus folgt:

$$\delta\mathfrak{u} = \left(\frac{\nu}{3}\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial\nu} - \mathfrak{u}\right)\cdot\frac{\delta V}{V}. \qquad (95)$$

Diese Gleichung ergibt die bei einer unendlich langsamen adiabatischen Kompression der Strahlung eintretende Änderung der räumlichen Energiedichte irgend einer bestimmten Schwingungszahl ν. Sie gilt übrigens, wie die Art ihrer Ableitung zeigt,

nicht allein für schwarze Strahlung, sondern für eine Strahlung von anfänglich ganz beliebiger Energieverteilung.

Da die während der Zeit δt im Strahlungszustand eintretenden Änderungen der unendlich kleinen Geschwindigkeit v proportional sind und mit deren Vorzeichen sich umkehren, so gilt die Gleichung für jedes Vorzeichen von δV, der Vorgang ist also reversibel.

§ 83. Bevor wir zur allgemeinen Integration der Gleichung (95) schreiten, wollen wir sie einer naheliegenden Prüfung unterziehen. Nach dem Energieprinzip muß nämlich die bei der adiabatischen Kompression eintretende Änderung der gesamten Strahlungsenergie:

$$U = V \cdot u = V \cdot \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu$$

gleich sein der bei der Kompression von außen gegen den Strahlungsdruck geleisteten Arbeit:

$$(96) \qquad -p\,\delta V = -\frac{u}{3}\,\delta V = -\frac{\delta V}{3}\int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu .$$

Nun ergibt sich mit Benutzung von (94) für die Änderung der Gesamtenergie:

$$\delta U = \int_0^\infty d\nu \cdot \delta(V\mathfrak{u}) = \frac{\delta V}{3} \cdot \int_0^\infty \nu \frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial \nu}\, d\nu$$

oder durch partielle Integration:

$$\delta U = \frac{\delta V}{3} \cdot \left([\nu\,\mathfrak{u}]_0^\infty - \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu \right)$$

und dieser Ausdruck ist in der Tat mit (96) identisch, da das Produkt $\nu\mathfrak{u}$ sowohl für $\nu = 0$ als auch für $\nu = \infty$ verschwindet. Letzteres könnte einen Augenblick zweifelhaft erscheinen; man ersieht aber leicht, daß, wenn $\nu\mathfrak{u}$ für $\nu = \infty$ einen von Null verschiedenen Wert annähme, dann das Integral von $\mathfrak{u}$ nach ν, von 0 bis ∞ genommen, keinen endlichen Wert besitzen könnte, was doch sicher der Fall ist.

§ 84. Wir haben schon oben in § 79 hervorgehoben, daß $\mathfrak{u}$ als Funktion zweier unabhängiger Variabeln anzusehen ist, von denen wir als erste die Schwingungszahl ν, als zweite die Zeit t

genommen haben. Da nun die Zeit t in der Gleichung (95) explicite gar nicht vorkommt, so ist es sachgemäßer, als zweite unabhängige Variable statt t direkt das Volumen V einzuführen, welches ja von t allein abhängig ist. Dann schreibt sich die Gleichung (95) folgendermaßen als partielle Differentialgleichung:

$$V\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial V} = \frac{\nu}{3}\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial \nu} - \mathfrak{u}, \tag{97}$$

aus welcher $\mathfrak{u}$, wenn es für ein bestimmtes V als Funktion von ν bekannt ist, für alle anderen Werte von V als Funktion von ν berechnet werden kann. Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung lautet, wie man sich leicht durch nachträgliche Substitution überzeugen kann:

$$\mathfrak{u} = \frac{1}{V}\varphi(\nu^3 V), \tag{98}$$

wobei φ eine beliebige Funktion eines einzigen Arguments $\nu^3 V$ bedeutet. Statt dessen kann man auch schreiben, indem man $\nu^3 V \cdot \varphi(\nu^3 V)$ statt $\varphi(\nu^3 V)$ einsetzt:

$$\mathfrak{u} = \nu^3 \varphi(\nu^3 V). \tag{99}$$

Jede der beiden letzten Gleichungen ist der allgemeine Ausdruck des Wienschen Verschiebungsgesetzes.

Wenn also für ein bestimmtes gegebenes Volumen V die spektrale Energieverteilung, d. h. $\mathfrak{u}$ als Funktion von ν, bekannt ist, so läßt sich daraus die Abhängigkeit der Funktion φ von ihrem Argument ableiten, und dadurch ergibt sich dann unmittelbar die Energieverteilung für jedes beliebige andere Volumen V', in welches die den Hohlzylinder erfüllende Strahlung durch einen reversibeln adiabatischen Prozeß gebracht wird.

§ 84a. Die neue Energieverteilung läßt sich in folgender Weise charakterisieren. Bezeichnen wir alle auf den neuen Zustand bezüglichen Größen durch einen beigefügten Strich, so haben wir außer der Gleichung (99) noch die folgende:

$$\mathfrak{u}' = \nu'^3 \cdot \varphi(\nu'^3 V').$$

Setzen wir also:

$$\nu'^3 V' = \nu^3 V, \tag{99a}$$

so ist auch:

$$\frac{\mathfrak{u}'}{\nu'^3} = \frac{\mathfrak{u}}{\nu^3} \quad \text{und} \quad \mathfrak{u}' V' = \mathfrak{u} V; \tag{99b}$$

d. h. ordnen wir jeder Schwingungszahl ν im ursprünglichen Zustand diejenige Schwingungszahl ν' im neuen Zustand zu, die sich zu ν umgekehrt wie die Kubikwurzeln der bezüglichen Volumina verhält, so stehen die entsprechenden Energiedichten $\mathfrak{u}'$ und $\mathfrak{u}$ im umgekehrten Verhältnis der Volumina.

Eine noch anschaulichere Fassung gewinnen diese Beziehungen, wenn wir (99a) in der Form schreiben:

$$\frac{V'}{\lambda'^3} = \frac{V}{\lambda^3}.$$

Dies ist die Anzahl der der Schwingungszahl ν entsprechenden Wellenlängenkuben, welche in dem Volumen der Strahlung enthalten sind. Ferner bedeutet $\mathfrak{u} \cdot d\nu \cdot V = \mathfrak{U}\, d\nu$ die in dem Volumen V enthaltene Strahlungsenergie zwischen den Schwingungszahlen ν und $\nu + d\nu$. Da aber nach (99a):

$$\text{(99c)} \qquad \sqrt[3]{V'} \cdot d\nu' = \sqrt[3]{V} \cdot d\nu, \qquad \text{oder} \qquad \frac{d\nu'}{\nu'} = \frac{d\nu}{\nu},$$

so gilt nach (99, b):

$$\frac{\mathfrak{U}'\, d\nu'}{\nu'} = \frac{\mathfrak{U}\, d\nu}{\nu}.$$

D. h. zusammengefaßt: Bei unendlich langsamer reversibler adiabatischer Volumenänderung einer nach allen Richtungen gleichmäßigen Hohlraumstrahlung verändern sich die Schwingungszahlen so, daß die im ganzen Volumen enthaltene Anzahl von Wellenlängenkuben einer jeden Schwingungszahl ungeändert bleibt, und die Strahlungsenergie eines jeden unendlich kleinen Spektralintervalls verändert sich im Verhältnis der Schwingungszahl.

Diese Sätze gelten für jede beliebige ursprüngliche Energieverteilung; daher bleibt z. B. eine ursprünglich monochromatische Strahlung bei dem beschriebenen Vorgang stets monochromatisch, indem ihre Farbe sich in der angegebenen Weise ändert.

§ 85. Nun führen wir, zu dem Gedankengang des § 73 zurückkehrend, die Voraussetzung ein, daß am Anfang die spektrale Energieverteilung die normale, der schwarzen Strahlung entsprechende ist. Dann behält nach dem damals bewiesenen Satze die Strahlung bei der reversibeln adiabatischen Volumenänderung diese Eigenschaft unverändert bei, und es gelten für den Prozeß alle in § 68 abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten. Die Strahlung besitzt also dann in jedem Zustand eine

bestimmte Temperatur T, welche mit dem Volumen V durch die dort abgeleitete Gleichung:

$$T^3 \cdot V = \text{const} = T'^3 V' \tag{100}$$

zusammenhängt. Daher kann man nun die Gleichung (99) auch so schreiben:

$$\mathfrak{u} = \nu^3 \varphi\left(\frac{\nu^3}{T^3}\right)$$

oder auch:

$$\mathfrak{u} = \nu^3 \varphi\left(\frac{T}{\nu}\right).$$

Ist also für eine einzige Temperatur die spektrale Energieverteilung der schwarzen Strahlung, d. h. $\mathfrak{u}$ als Funktion von ν, bekannt, so ergibt sich daraus die Abhängigkeit der Funktion φ von ihrem Argument, und dadurch die spektrale Energieverteilung für jede andere Temperatur.

Nimmt man noch den in § 47 bewiesenen Satz hinzu, daß bei der schwarzen Strahlung einer bestimmten Temperatur das Produkt $\mathfrak{u} q^3$ für alle Medien den nämlichen Wert hat, so kann man auch schreiben:

$$\mathfrak{u} = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right), \tag{101}$$

wo nun die Funktion F die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht mehr enthält.

§ 86. Für die gesamte räumliche Strahlungsdichte der schwarzen Strahlung im Vakuum ergibt sich:

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = \frac{1}{c^3}\int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{T}{\nu}\right) d\nu \tag{102}$$

oder, wenn man statt ν die Größe $\frac{T}{\nu} = x$ als Integrationsvariable einführt:

$$u = \frac{T^4}{c^3}\int_0^\infty \frac{F(x)}{x^5}\, dx. \tag{103}$$

Setzt man die absolute Konstante:

$$\frac{1}{c^3}\int_0^\infty \frac{F(x)}{x^5}\, dx = a, \tag{104}$$

so kehrt man damit zu der in Gleichung (75) ausgesprochenen Form des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes zurück.

§ 87. Kombinieren wir die Gleichung (100) mit der Gleichung (99 a), so ergibt sich:

$$\frac{\nu'}{T'} = \frac{\nu}{T}. \tag{105}$$

Dadurch nehmen die am Schluß des § 84a abgeleiteten Sätze die folgende Form an: Bei unendlich langsamer reversibler adiabatischer Volumenänderung einer schwarzen Hohlraumstrahlung verändert sich die Temperatur T umgekehrt wie die Kubikwurzel des Volumens V, die Schwingungszahlen ν verändern sich proportional der Temperatur, und in gleichem Maße verändert sich die Strahlungsenergie $\mathfrak{U}_\nu d\nu$ eines unendlich kleinen Spektralintervalls. Die gesamte Strahlungsenergie U, als Summe der Energien aller Spektralintervalle, verändert sich daher ebenfalls proportional der Temperatur, in Übereinstimmung mit der schon am Schluß des § 68 gezogenen Folgerung, während die räumliche Strahlungsdichte u, als Quotient von U und V, sich proportional der vierten Potenz der Temperatur ändert, entsprechend dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz.

§ 88. Wie für die räumliche Strahlungsdichte u, so läßt sich das WIENsche Verschiebungsgesetz auch für die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ eines geradlinig polarisierten monochromatischen Strahles aussprechen, und lautet nach (24) in dieser Form für schwarze Strahlung:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\nu^3}{c^2} F\left(\frac{T}{\nu}\right). \tag{106}$$

Bezieht man die Strahlungsintensität, wie es in der Experimentalphysik meistens geschieht, statt auf Schwingungszahlen ν, auf die Wellenlänge λ, setzt also nach (16):

$$E_\lambda = \frac{c \cdot \mathfrak{K}_\nu}{\lambda^2},$$

so nimmt die letzte Gleichung die Form an:

$$E_\lambda = \frac{c^2}{\lambda^5} \cdot F\left(\frac{\lambda T}{c}\right). \tag{107}$$

Diese Form des WIENschen Verschiebungsgesetzes hat meistens den Ausgangspunkt zur experimentellen Prüfung gebildet, welche in allen Fällen zu einer merklichen Bestätigung des Gesetzes geführt hat.[1]

[1] z. B. F. PASCHEN, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin, p. 405 u. 959. 1899. O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1, p. 23 u. 215, 1899. Ann. d. Phys. 6, p. 192, 1901.

§ 89. Da E_λ sowohl für $\lambda = 0$ als auch für $\lambda = \infty$ verschwindet, so besitzt E_λ in bezug auf λ ein Maximum, welches sich aus der Gleichung ergibt:

$$\frac{d E_\lambda}{d \lambda} = 0 = -\frac{5}{\lambda^6} F\left(\frac{\lambda T}{c}\right) + \frac{1}{\lambda^5} \frac{T}{c} \dot{F}\left(\frac{\lambda T}{c}\right),$$

wobei $\dot{F}$ den Differentialquotienten von F nach seinem Argument bedeutet. Oder:

$$\frac{\lambda T}{c} \dot{F}\left(\frac{\lambda T}{c}\right) - 5 F\left(\frac{\lambda T}{c}\right) = 0 . \tag{108}$$

Diese Gleichung ergibt für das Argument $\frac{T\lambda}{c}$ einen ganz bestimmten Wert, so daß für die Wellenlänge λ_m des Maximums der Strahlungsintensität E_λ die Beziehung gilt:

$$\lambda_m T = b . \tag{109}$$

Das Strahlungsmaximum verschiebt sich also bei Erhöhung der Temperatur nach der Seite der kürzeren Wellenlängen.

Der Zahlenwert der Konstante b ist von Lummer und Pringsheim[1] gemessen worden zu:

$$b = 0{,}294 \text{ cm} \cdot \text{grad} . \tag{110}$$

Paschen[2] hat einen etwas kleineren Wert gefunden, etwa 0,292.

Es sei hier übrigens noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nach § 19 das Maximum von E_λ keineswegs auf dieselbe Stelle im Spektrum fällt wie das Maximum von $\mathfrak{K}_\nu$, und daß daher die Bedeutung der Konstante b wesentlich mit dadurch bedingt ist, daß die Intensität der monochromatischen Strahlung auf Wellenlängen und nicht auf Schwingungszahlen bezogen wird.

§ 90. Auch der Betrag des Maximums von E_λ ergibt sich aus (107), wenn man darin $\lambda = \lambda_m$ einsetzt. Dann erhält man unter Berücksichtigung von (109):

$$E_{\max} = \text{const} \cdot T^5 , \tag{111}$$

d. h. der Betrag des Strahlungsmaximums im Spektrum der schwarzen Strahlung ist proportional der fünften Potenz der absoluten Temperatur.

Würde man die Intensität der monochromatischen Strahlung nicht durch E_λ, sondern durch $\mathfrak{K}_\nu$ messen, so erhielte man für

[1] O. Lummer und E. Pringsheim, a. a. O.
[2] F. Paschen, Ann. d. Phys. 6, p. 657, 1901.

den Betrag des Strahlungsmaximums ein ganz anderes Gesetz, nämlich:

(112) $$\mathfrak{K}_{max} = \text{const} \cdot T^3.$$

Viertes Kapitel. Strahlung von beliebiger spektraler Energieverteilung. Entropie und Temperatur monochromatischer Strahlung.

§ 91. Wir hatten, von § 85 an, das WIENsche Verschiebungsgesetz nur auf den Fall der schwarzen Strahlung angewendet; dasselbe besitzt aber eine noch viel allgemeinere Bedeutung. Denn die Gleichung (95) gibt, wie schon dort bemerkt wurde, für jede beliebige anfängliche spektrale Verteilung der im evakuierten Hohlraum befindlichen nach allen Richtungen gleichmäßigen Energiestrahlung die Änderung dieser Energieverteilung bei einer reversibeln adiabatischen Änderung des Gesamtvolumens. Jeder durch einen derartigen Prozeß herbeigeführte Strahlungszustand ist vollkommen stationär und kann unbegrenzte Zeiten lang fortbestehen, allerdings nur unter der Bedingung, daß keine Spur emittierender und absorbierender Substanz in dem Strahlungsraum vorhanden ist. Denn sonst würde sich nach § 51 durch den auslösenden Einfluß der Substanz mit der Zeit die Energieverteilung auf irreversible Weise, d. h. unter Vermehrung der Gesamtentropie, in die stabile, der schwarzen Strahlung entsprechende Verteilung verwandeln.

Der Unterschied dieses allgemeineren Falles gegen den im vorigen Kapitel zuletzt behandelten speziellen ist der, daß man hier nicht mehr, wie bei der schwarzen Strahlung, von einer bestimmten Temperatur der Strahlung reden kann. Wohl aber besitzt, da der zweite Hauptsatz der Thermodynamik als allgemein gültig vorausgesetzt wird, die Strahlung, wie überhaupt jedes in einem bestimmten Zustand befindliche physikalische System, eine bestimmte Entropie $S = V \cdot s$, und diese Entropie setzt sich, da die einzelnen Strahlengattungen unabhängig voneinander sind, durch Addition aus den Entropien der monochromatischen Strahlungen zusammen, also:

(113) $$s = \int_0^\infty \mathfrak{s}\, d\nu, \qquad S = V \cdot \int_0^\infty \mathfrak{s}\, d\nu$$

wobei $\mathfrak{s}\,d\nu$ die Entropie der in der Volumeneinheit enthaltenen Strahlung zwischen den Schwingungszahlen ν und $\nu + d\nu$ bezeichnet. $\mathfrak{s}$ ist eine bestimmte Funktion der beiden unabhängigen Variablen ν und $\mathfrak{u}$, und wird im folgenden stets als solche behandelt werden.

§ 92. Würde der analytische Ausdruck der Funktion $\mathfrak{s}$ bekannt sein, so könnte man daraus unmittelbar das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum ableiten; denn unter allen spektralen Energieverteilungen ist ja die normale, oder die der schwarzen Strahlung, dadurch ausgezeichnet, daß sie das Maximum der Strahlungsentropie S aufweist.

Nehmen wir also einmal $\mathfrak{s}$ als bekannte Funktion von ν und $\mathfrak{u}$ an, so ergibt sich als Bedingung der schwarzen Strahlung:

$$\delta S = 0 \tag{114}$$

für alle beliebigen Variationen der Energieverteilung, welche bei konstantem Gesamtvolumen V und konstanter Gesamtenergie U der Strahlung möglich sind. Die Variation der Energieverteilung denken wir uns dadurch charakterisiert, daß die Energie $\mathfrak{u}$ jeder einzelnen bestimmten Schwingungszahl ν eine unendlich kleine Änderung $\delta\mathfrak{u}$ erleidet. Dann haben wir als feste Bedingungen:

$$\delta V = 0 \quad \text{und} \quad \int_0^\infty \delta\mathfrak{u} \cdot d\nu = 0. \tag{115}$$

Die Änderungen d und δ sind natürlich ganz unabhängig voneinander.

Nun ist nach (114) und (113), da $\delta V = 0$:

$$\int_0^\infty \delta\mathfrak{s} \cdot d\nu = 0$$

oder, da ν unvariiert bleibt:

$$\int_0^\infty \frac{\partial\mathfrak{s}}{\partial\mathfrak{u}}\,\delta\mathfrak{u} \cdot d\nu = 0,$$

und die Gültigkeit dieser Gleichung für alle beliebigen Werte von $\delta\mathfrak{u}$ erfordert mit Rücksicht auf (115), daß

$$\frac{\partial\mathfrak{s}}{\partial\mathfrak{u}} = \text{const} \tag{116}$$

für alle verschiedenen Schwingungszahlen. Diese Gleichung

spricht das Gesetz der Energieverteilung bei der schwarzen Strahlung aus.

§ 93. Die Konstante der Gleichung (116) steht in einfachem Zusammenhang mit der Temperatur der schwarzen Strahlung. Denn wenn die schwarze Strahlung bei konstantem Volumen V durch Zuleitung einer gewissen Wärmemenge eine unendlich kleine Energieänderung δU erfährt, so ist nach (73) die Änderung ihrer Entropie:

$$\delta S = \frac{\delta U}{T}.$$

Nun ist aber nach (113) und (116):

$$\delta S = V \int_0^\infty \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} \, \delta \mathfrak{u} \, d\nu = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} V \int_0^\infty \delta \mathfrak{u} \, d\nu = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} \cdot \delta U,$$

folglich ist:

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} = \frac{1}{T}, \qquad (117)$$

und die obige Größe, welche bei der schwarzen Strahlung als für alle Schwingungszahlen gleich gefunden wurde, erweist sich als die reziproke Temperatur der schwarzen Strahlung.

Durch diesen Satz erhält der Begriff der Temperatur eine Bedeutung auch für Strahlungen von ganz beliebiger Energieverteilung. Denn da $\mathfrak{s}$ nur von $\mathfrak{u}$ und ν abhängt, so besitzt jede nach allen Richtungen gleichmäßige monochromatische Strahlung, welche eine bestimmte Energiedichte $\mathfrak{u}$ hat, auch eine ganz bestimmte, durch (117) gegebene Temperatur, und unter allen denkbaren Energieverteilungen ist die normale dadurch charakterisiert, daß die Strahlungen aller Schwingungszahlen die nämliche Temperatur haben.

Jede Änderung der Energieverteilung besteht in einem Energieübergang von einer monochromatischen Strahlung auf eine andere, und je nachdem die Temperatur der ersten oder die der zweiten Strahlung höher ist, bedingt der Energieübergang eine Vermehrung oder eine Verminderung der Gesamtentropie, ist also in der Natur ohne Kompensation möglich oder nicht ohne Kompensation möglich, gerade wie das bei dem Wärmeübergang zwischen zwei verschieden temperierten Körpern zutrifft.

§ 94. Wir wollen nun sehen, was das WIENsche Verschiebungsgesetz über die Abhängigkeit der Größe $\mathfrak{s}$ von den Variabeln $\mathfrak{u}$ und ν aussagt. Aus der Gleichung (101) folgt, wenn man sie nach T auflöst und dafür den in (117) gegebenen Wert einsetzt:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\nu} F\left(\frac{c^3 \mathfrak{u}}{\nu^3}\right) = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}}, \tag{118}$$

wo F wieder eine gewisse Funktion eines einzigen Arguments darstellt, deren Konstante die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c nicht enthalten. Nach dem Argument integriert, ergibt dies bei analoger Bezeichnung:

$$\mathfrak{s} = \frac{\nu^2}{c^3} F_1\left(\frac{c^3 \mathfrak{u}}{\nu^3}\right). \tag{119}$$

In dieser Form besitzt das WIENsche Verschiebungsgesetz für jede monochromatische Strahlung einzeln, und dadurch auch für Strahlungen von beliebiger Energieverteilung, Bedeutung.

§ 95. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muß die Gesamtentropie einer Strahlung von ganz beliebiger Energieverteilung bei reversibler adiabatischer Kompression konstant bleiben. Den direkten Nachweis dieses Satzes können wir jetzt in der Tat auf Grund der Gleichung (119) führen. Es ist nämlich für einen solchen Vorgang nach Gleichung (113):

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_0^\infty d\nu (V \delta \mathfrak{s} + \mathfrak{s} \delta V) \\ &= \int_0^\infty d\nu \left(V \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} \delta \mathfrak{u} + \mathfrak{s} \delta V\right). \end{aligned} \tag{120}$$

Dabei ist $\mathfrak{s}$, wie stets, als Funktion von $\mathfrak{u}$ und ν zu betrachten, und $\delta \nu = 0$.

Nun gilt für eine reversible adiabatische Zustandsänderung die Beziehung (95), aus welcher wir den Wert von $\delta \mathfrak{u}$ entnehmen, so daß sich ergibt:

$$\delta S = \delta V \cdot \int_0^\infty d\nu \left\{\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} \left(\frac{\nu}{3} \frac{d \mathfrak{u}}{d \nu} - \mathfrak{u}\right) + \mathfrak{s}\right\}.$$

Dabei bezieht sich der Differentialquotient von $\mathfrak{u}$ nach ν auf die in beliebiger Weise von vornherein gegebene spektrale Energieverteilung der Strahlung, er ist daher, im Gegensatz zu den partiellen Differentialquotienten, mit dem Buchstaben d bezeichnet

Nun ist das vollständige Differential:

$$\frac{d\mathfrak{s}}{d\nu} = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}}\frac{d\mathfrak{u}}{d\nu} + \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \nu},$$

folglich, durch Substitution:

$$(121) \qquad \delta S = \delta V \cdot \int\limits_0^\infty d\nu \left\{\frac{\nu}{3}\left(\frac{d\mathfrak{s}}{d\nu} - \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \nu}\right) - \mathfrak{u}\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} + \mathfrak{s}\right\}.$$

Aus Gleichung (119) folgt aber durch Differentiation:

$$(122) \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}} = \frac{1}{\nu} F\left(\frac{c^3 \mathfrak{u}}{\nu^3}\right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \nu} = \frac{2\nu}{c^3} F\left(\frac{c^3 \mathfrak{u}}{\nu^3}\right) - \frac{3\mathfrak{u}}{\nu^2} F'\left(\frac{c^3 \mathfrak{u}}{\nu^3}\right)$$

Mithin:

$$(123) \qquad \nu \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \nu} = 2\mathfrak{s} - 3\mathfrak{u}\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{u}}.$$

Dies in (121) eingesetzt, ergibt:

$$(124) \qquad \delta S = \delta V \cdot \int\limits_0^\infty d\nu \left(\frac{\nu}{3}\frac{d\mathfrak{s}}{d\nu} + \frac{1}{3}\mathfrak{s}\right)$$

oder:

$$\delta S = \frac{\delta V}{3} \cdot [\nu \mathfrak{s}]_0^\infty = 0,$$

wie es sein muß. Daß das Produkt $\nu \mathfrak{s}$ auch für $\nu = \infty$ verschwindet, läßt sich ebenso wie in § 83 bei dem Produkte $\nu \mathfrak{u}$ beweisen.

§ 96. Mittels der Gleichungen (118) und (119) kann man den Gesetzen der reversiblen adiabatischen Kompression eine anschauliche Fassung geben, welche zugleich eine Verallgemeinerung und eine Ergänzung der in § 87 für die schwarze Strahlung ausgesprochenen Sätze bildet. Aus (118) und (99b) folgt nämlich wieder (105). Daher behalten die im § 87 für die Veränderung der Schwingungszahl, der Temperatur, der monochromatischen Strahlungsenergie abgeleiteten Sätze ihre Gültigkeit auch für eine Strahlung von ursprünglich beliebiger Energieverteilung. Der einzige Unterschied gegenüber der schwarzen Strahlung besteht darin, daß jetzt die Temperatur für jede Schwingungszahl eine besondere ist.

Ferner ergibt sich aus (119) und (99b):

$$(125) \qquad \frac{\mathfrak{s}'}{\nu'^2} = \frac{\mathfrak{s}}{\nu^2}.$$

Nun bedeutet $\mathfrak{s} \cdot d\nu \cdot V = \mathfrak{S} \cdot d\nu$ die in dem Volumen V enthaltene

Strahlungsentropie zwischen den Schwingungszahlen ν und $\nu + d\nu$. Daher ist, mit Berücksichtigung von (125), (99a) und (99c):

$$\mathfrak{S}' d\nu' = \mathfrak{S}\, d\nu, \tag{126}$$

d. h. die Strahlungsentropie eines unendlich kleinen Spektralintervalls bleibt konstant. Hiermit ist zugleich wiederum ausgesprochen, daß die Gesamtentropie der Strahlung, als die Summe der Entropien aller darin enthaltenen monochromatischen Strahlungen, konstant bleibt.

§ 97. Wir können noch einen Schritt weiter gehen, und von der Entropie $\mathfrak{s}$ und der Temperatur T einer nach allen Richtungen gleichmäßigen unpolarisierten monochromatischen Strahlung auf die Entropie und die Temperatur eines einzelnen geradlinig polarisierten monochromatischen Strahlenbündels schließen. Daß auch jedem einzelnen Strahlenbündel eine bestimmte Entropie zukommt, folgt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik schon aus dem Phänomen der Emission. Denn da durch den Akt der Emission Körperwärme in Strahlungswärme verwandelt wird, so nimmt hierbei die Entropie des emittierenden Körpers ab, und dafür muß nach dem Satz der Vermehrung der Gesamtentropie als Kompensation eine andere Form der Entropie auftreten, welche durch nichts anderes bedingt sein kann als durch die Energie der emittierten Strahlung. Jedes einzelne geradlinig polarisierte monochromatische Strahlenbündel besitzt also seine bestimmte Entropie, die nur von seiner Energie und seiner Schwingungszahl abhängen kann, und sich mit ihm im Raume fortpflanzt und ausbreitet. Dadurch erhalten wir den Begriff der Entropiestrahlung, welche ganz analog der Energiestrahlung gemessen wird durch den Betrag der Entropie, die in der Zeiteinheit in einer bestimmten Richtung durch die Flächeneinheit hindurchgeht. Es gelten daher für die Entropiestrahlung genau dieselben Betrachtungen, wie die, welche wir vom § 14 an für die Energiestrahlung angestellt haben, indem jedes Strahlenbündel außer seiner Energie auch seine Entropie besitzt und befördert. Wir wollen, unter Hinweis auf die dortigen Ausführungen, hier nur die wichtigsten Sätze für den späteren Gebrauch zusammenstellen.

§ 98. In einem von beliebiger Strahlung erfüllten Raume ist die Entropie, welche in der Zeit dt durch ein Flächen-

element $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, gleich einem Ausdruck von der Form:

(127) $$dt\,d\sigma \cos\vartheta\, d\,\Omega \cdot L = L \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt.$$

Die positive Größe L nennen wir die „spezifische Intensität der Entropiestrahlung" am Orte des Flächenelements $d\sigma$ in der Richtung des Öffnungswinkels $d\Omega$. L ist im allgemeinen eine Funktion des Ortes, der Zeit und der Richtung.

Die Gesamtstrahlung der Entropie durch das Flächenelement $d\sigma$ nach einer Seite, etwa derjenigen, für welche der Winkel ϑ ein spitzer ist, ergibt sich durch Integration über φ von 0 bis 2π, und über ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ zu:

$$d\sigma\, dt \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi/2} d\vartheta\, L \sin\vartheta \cos\vartheta.$$

Ist die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig, also L konstant, so ist die Entropiestrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite:

(128) $$\pi L\, d\sigma\, dt.$$

Die spezifische Intensität L der Entropiestrahlung nach jeder Richtung zerfällt weiter in die Intensitäten der einzelnen, den verschiedenen Gebieten des Spektrums angehörigen Strahlen, die sich unabhängig voneinander fortpflanzen. Endlich ist bei einem Strahle von bestimmter Farbe und Intensität noch die Art seiner Polarisation charakteristisch. Wenn ein monochromatischer Strahl von der Schwingungszahl ν aus zwei voneinander unabhängigen[1], senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten mit den Intensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, den „Hauptintensitäten" der Energiestrahlung (§ 17) besteht, so ist die spezifische Intensität der Entropiestrahlung aller Schwingungszahlen von der Form:

(129) $$L = \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{L}_\nu + \mathfrak{L}_\nu').$$

[1]) „unabhängig" im Sinne von „inkohärent". Ist z. B. der Strahl mit den Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ elliptisch polarisiert, so ist seine Entropie nicht gleich $\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'$, sondern gleich der Entropie eines geradlinig polarisierten Strahls von der Intensität $\mathfrak{K} + \mathfrak{K}'$. Denn ein elliptisch polarisierter Strahl läßt sich ohne weiteres in einen geradlinig polarisierten verwandeln und umgekehrt, z. B. mittels totaler Reflexion. Über die Entropie eines Strahles mit kohärenten Komponenten vgl. unten § 104 ff.

Hiebei sind die positiven Größen $\mathfrak{L}_\nu$ und $\mathfrak{L}_\nu'$, die „Hauptintensitäten" der Entropiestrahlung von der Schwingungszahl ν, durch die Werte von $\mathfrak{K}_\nu$ bzw. $\mathfrak{K}_\nu'$ bestimmt. Durch Substitution in (127) erhält man hieraus für die Entropie, welche in der Zeit dt durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, den Ausdruck

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{L}_\nu + \mathfrak{L}_\nu')$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{L}_\nu d\nu = \mathfrak{L}_\nu d\nu \cdot \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt. \quad (130)$$

Für unpolarisierte Strahlen ist $\mathfrak{L}_\nu = \mathfrak{L}_\nu'$, und aus (129) wird:

$$L = 2\int_0^\infty \mathfrak{L}_\nu d\nu.$$

Bei gleichmäßiger Strahlung nach allen Richtungen ergibt sich dann für die gesamte Entropiestrahlung nach einer Seite, gemäß (128):

$$2\pi\, d\sigma\, dt \cdot \int_0^\infty \mathfrak{L}_\nu d\nu.$$

§ 99. Aus der Intensität der fortschreitenden Entropiestrahlung ergibt sich auch der Ausdruck für die räumliche Dichte der Strahlungsentropie, ganz ebenso wie die räumliche Dichte der Strahlungsenergie aus der Intensität der fortschreitenden Energiestrahlung folgt. (Vgl. § 22.) Es ist nämlich, analog der Gleichung (20), die räumliche Dichte s der Strahlungsentropie im Vakuum in irgendeinem Punkte:

$$s = \frac{1}{c}\int L\, d\Omega, \quad (131)$$

wobei die Integration über die von dem Punkte nach allen Richtungen des Raumes ausgehenden Elementarkegel zu erstrecken ist. Für gleichmäßige Strahlung ist L konstant, und man erhält:

$$s = \frac{4\pi L}{c}. \quad (132)$$

Durch spektrale Zerlegung der Größe L nach der Gleichung (129)

ergibt sich aus (131) auch die räumliche Dichte der monochromatischen Strahlungsentropie:

$$\mathfrak{s} = \frac{1}{c}\int(\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') \cdot d\,\Omega$$

und für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung:

$$\mathfrak{s} = \frac{8\pi\,\mathfrak{L}}{c} \tag{133}$$

§ 100. Über die Art der Abhängigkeit der Entropiestrahlung $\mathfrak{L}$ von der Energiestrahlung $\mathfrak{K}$ gibt das Wiensche Verschiebungsgesetz in der Form (119) sogleich Auskunft. Es folgt nämlich daraus mit Berücksichtigung von (133) und (24):

$$\mathfrak{L} = \frac{\nu^2}{c^2} F\left(\frac{c^2\,\mathfrak{K}}{\nu^3}\right) \tag{134}$$

und ferner, mit Berücksichtigung von (118):

$$\frac{\partial\,\mathfrak{L}}{\partial\,\mathfrak{K}} = \frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\mathfrak{u}} = \frac{1}{T}. \tag{135}$$

daher auch:

$$T = \nu\,F_1\left(\frac{c^2\,\mathfrak{K}}{\nu^3}\right), \tag{136}$$

oder:

$$\mathfrak{K} = \frac{\nu^3}{c^2} F_2\left(\frac{T}{\nu}\right). \tag{137}$$

Diese Beziehungen sind zwar, wie die Gleichungen (118) und (119), zunächst nur für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung abgeleitet, sie besitzen aber auch im Falle beliebiger Strahlung allgemeine Gültigkeit für jeden einzelnen geradlinig polarisierten Strahl. Denn da sich die einzelnen Strahlen gänzlich unabhängig voneinander verhalten und fortpflanzen, so kann die Intensität $\mathfrak{L}$ der Entropiestrahlung eines Strahles nur von der Intensität der Energiestrahlung $\mathfrak{K}$ des nämlichen Strahles abhängen. Jeder einzelne monochromatische Strahl besitzt also außer seiner Energie auch seine durch (134) bestimmte Entropie und seine durch (136) bestimmte Temperatur.

§ 101. Die hier vorgenommene Erweiterung des Begriffs der Temperatur auf einen einzelnen monochromatischen Strahl bringt es mit sich, daß in einem von beliebigen Strahlen durchsetzten Medium an einer und derselben Stelle des Mediums im allgemeinen unendlich viele verschiedene Temperaturen bestehen, indem jeder einzelne Strahl, der diese Stelle trifft, seine be-

sondere Temperatur besitzt, ja daß sogar die in der nämlichen Richtung fortschreitenden verschieden gefärbten Strahlen je nach der spektralen Energieverteilung verschiedene Temperaturen aufweisen. Zu allen diesen Temperaturen kommt schließlich noch die Temperatur des Mediums selber, welche auch ihrerseits von vornherein ganz unabhängig von der Temperatur der Strahlung ist. Diese Kompliziertheit der Betrachtungsweise liegt aber ganz in der Natur der Sache, und entspricht der Kompliziertheit der physikalischen Vorgänge in einem solcherweise durchstrahlten Medium. Nur im Falle des stabilen thermodynamischen Gleichgewichts gibt es nur eine einzige Temperatur, die dann dem Medium selber und allen dasselbe durchkreuzenden Strahlen verschiedener Richtung und verschiedener Farbe gemeinsam ist.

Auch in der praktischen Physik hat sich die Notwendigkeit, den Begriff der Strahlungstemperatur von dem der Körpertemperatur zu trennen, in allmählich steigendem Maße geltend gemacht. So hatte man es schon seit längerer Zeit für vorteilhaft gefunden, neben der wirklichen Temperatur der Sonne von einer „scheinbaren" oder „Effektiv"temperatur der Sonne zu sprechen, d. h. von derjenigen Temperatur, welche die Sonne haben müßte, um der Erde die tatsächlich zu beobachtende Wärmestrahlung zuzusenden, wenn sie wie ein schwarzer Körper strahlen würde. Die scheinbare Temperatur der Sonne ist nun offenbar nichts anderes als die wirkliche Temperatur der Sonnenstrahlen[1], sie hängt lediglich ab von der Beschaffenheit der Strahlen, ist also, genau genommen, eine Eigenschaft der Strahlen und nicht eine Eigenschaft der Sonne. Daher wäre es wohl nicht nur bequemer, sondern auch rationeller, diese Bezeichnung auch direkt anzuwenden, statt von einer doch nur fingierten und nur durch Einführung einer in Wirklichkeit unzutreffenden Voraussetzung verständlichen Temperatur der Sonne zu reden

In neuerer Zeit haben Helligkeitsmessungen an monochromatischem Licht L. Holborn und F. Kurlbaum[2] zu der Einführung des Begriffs der „schwarzen" Temperatur einer strahlenden Oberfläche geführt. Die schwarze Temperatur einer

[1] im Durchschnitt genommen, da die Sonnenstrahlen verschiedener Farbe nicht genau die nämliche Temperatur besitzen.

[2] L. Holborn und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10, p. 229, 1903.

strahlenden Oberfläche wird gemessen durch die Helligkeit der Strahlen, welche sie emittiert, sie ist im allgemeinen für jeden einzelnen Strahl von bestimmter Farbe, Richtung und Polarisation, den die Oberfläche emittiert, eine besondere, und stellt eben einfach die Temperatur dieses Strahles dar. Dieselbe ist nach Gleichung (136) durch seine Helligkeit (spezifische Intensität) $\mathfrak{K}$ und durch seine Schwingungszahl ν gegeben, ohne jede Rücksicht auf seine Abstammung und auf seine Vorgeschichte. Da ein schwarzer Körper das maximale Emissionsvermögen besitzt, so kann die Temperatur eines emittierten Strahles niemals höher sein als die des emittierenden Körpers.

§ 102. Machen wir noch eine einfache Anwendung der zuletzt gewonnenen Sätze auf den speziellen Fall der schwarzen Strahlung. Für diese ist nach (81) die gesamte räumliche Entropiedichte:

$$s = \frac{3}{4} a T^3. \tag{138}$$

Also nach (132) die spezifische Intensität der gesamten Entropiestrahlung nach irgendeiner Richtung:

$$L = \frac{c}{3\pi} a T^3 \tag{139}$$

und die gesamte Entropiestrahlung durch ein Flächenelement $d\sigma$ nach einer Seite, gemäß (128):

$$\frac{c}{3} a T^3 d\sigma dt. \tag{140}$$

Wir wollen jetzt als spezielles Beispiel die beiden Hauptsätze der Thermodynamik anwenden auf den Fall, daß die Oberfläche eines schwarzen Körpers von der Temperatur T und von unendlich großer Wärmekapazität allseitig getroffen wird von schwarzer Strahlung der Temperatur T'. Dann emittiert der schwarze Körper pro Flächeneinheit und Zeiteinheit nach (7) und (76) die Energie:

$$\pi K = \frac{ac}{4} T^4$$

und nach (140) die Entropie:

$$\frac{ac}{3} T^3.$$

Dagegen absorbiert er die Energie: $\frac{ac}{4} T'^4$ und die Entropie:

$$\frac{ac}{3} T'^3.$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist also die dem Körper im ganzen zugeführte Wärme, positiv oder negativ, je nachdem T' größer oder kleiner als T ist:

$$Q = \frac{ac}{4} T'^4 - \frac{ac}{4} T^4 = \frac{ac}{4} (T'^4 - T^4),$$

und nach dem zweiten Hauptsatz ist die Änderung der Gesamtentropie positiv oder Null. Nun ändert sich die Entropie des Körpers um $\frac{Q}{T}$, die Entropie der Strahlung im Vakuum dagegen um:

$$\frac{ac}{3} (T^3 - T'^3).$$

Folglich ist die Änderung der Gesamtentropie des betrachteten Systems pro Zeiteinheit und Flächeneinheit:

$$\frac{ac}{4} \cdot \frac{T'^4 - T^4}{T} + \frac{ac}{3} (T^3 - T'^3) \geqq 0.$$

Diese Beziehung ist in der Tat für alle Werte von T und T' erfüllt. Denn der Minimalwert des Ausdrucks auf der linken Seite ist Null; derselbe wird erreicht für $T = T'$. Dann ist der Vorgang reversibel. Sobald aber T von T' verschieden ist, haben wir merkliche Entropievermehrung, der Prozeß ist also irreversibel. Im besonderen ergibt sich für $T = 0$ die Entropievermehrung gleich ∞, d. h. die Absorption von Wärmestrahlung durch einen schwarzen Körper von verschwindend kleiner Temperatur ist mit unendlich großer Entropievermehrung verknüpft, kann also durch keine endliche Kompensation rückgängig gemacht werden. Dagegen ist für $T' = 0$ die Entropievermehrung nur gleich $\frac{ac}{12} T^3$, d. h. die Emission eines schwarzen Körpers von der Temperatur T, ohne gleichzeitige Absorption von Wärmestrahlung, ist irreversibel, läßt sich also durch eine Kompensation von mindestens dem angegebenen endlichen Betrage rückgängig machen. In der Tat: Läßt man die vom Körper emittierten Strahlen wieder auf ihn zurückfallen, etwa durch geeignete Spiegelung, so wird der Körper diese Strahlen zwar wieder absorbieren, aber notwendigerweise gleichzeitig neue Strahlen emittieren, und hierin liegt die vom zweiten Hauptsatz geforderte Kompensation.

Allgemein kann man sagen: Emission ohne gleichzeitige Absorption ist irreversibel, während dagegen der umgekehrte Vorgang: Absorption ohne gleichzeitige Emission, in der Natur unmöglich ist.

§ 103. Ein weiteres Beispiel der Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik liefert die oben in § 70 betrachtete irreversible Ausdehnung einer ursprünglich schwarzen Strahlung von dem Volumen V und der Temperatur T auf das größere Volumen V', aber diesmal bei Abwesenheit jeglicher absorbierenden und emittierenden Substanz. Dann bleibt nicht nur die Gesamtenergie, sondern auch die Energie jeder einzelnen Schwingungszahl ν erhalten, also, wenn infolge diffuser Reflexion an den Wänden die Strahlung wieder nach allen Richtungen gleichförmig geworden ist: $\mathfrak{u}_\nu V = \mathfrak{u}_\nu' V'$, und hierdurch ist nach (118) auch T_ν', die Temperatur der monochromatischen Strahlung von der Schwingungszahl ν, im Endzustand bestimmt. Die Ausführung der Berechnung kann allerdings erst erfolgen, wenn die universelle Funktion F gefunden ist. Die Gesamtentropie der Strahlung, d. h. die Summe der Entropien der Strahlungen aller Schwingungszahlen:

$$V' \cdot \int_0^\infty \mathfrak{s}_\nu' \, d\nu$$

muß nach dem zweiten Hauptsatz im Endzustand größer sein als im Anfangszustand. Da T_ν' für die verschiedenen Schwingungszahlen ν verschiedene Werte besitzt, so ist die Endstrahlung nicht mehr schwarz. Daher erhält man durch nachträgliche Einbringung eines Kohlestäubchens in den Hohlraum eine endliche Änderung der Energieverteilung, und die Entropie steigt dabei weiter bis auf den in (82) berechneten Wert S'.

§ 104. Wir haben oben, im § 98, die Intensität der Entropiestrahlung von bestimmter Schwingungszahl nach bestimmter Richtung gebildet durch Addition der Entropiestrahlungen der beiden senkrecht aufeinander polarisierten voneinander unabhängigen Komponenten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$, also:

(141) $$\mathfrak{L}(\mathfrak{K}) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}'),$$

wobei $\mathfrak{L}$ die in Gleichung (134) angegebene Funktion von $\mathfrak{K}$ bedeutet. Dies Verfahren beruht auf dem allgemeinen Satz, daß die

Entropie zweier voneinander unabhängiger physikalischer Systeme gleich ist der Summe der Entropien der einzelnen Systeme.

Wenn nun aber die beiden senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten eines Strahles nicht unabhängig voneinander sind, verliert das Verfahren seine Gültigkeit. Das erkennt man z. B., wenn man die Zerlegung der Strahlungsintensität nicht nach den beiden Hauptpolarisationsebenen mit den Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$, sondern nach irgend zwei anderen aufeinander senkrechten Ebenen vornimmt, wobei dann nach Gleichung (8) die Intensitäten der beiden Komponenten folgende Werte annehmen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi &= \mathfrak{K}'', \\ \mathfrak{K}\sin^2\psi + \mathfrak{K}'\cos^2\psi &= \mathfrak{K}'''. \end{aligned}\right\} \qquad (142)$$

Dann ist natürlich die Entropiestrahlung nicht etwa auch gleich $\mathfrak{L}(\mathfrak{K}'') + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}''')$.

Während also die Energiestrahlung stets durch die Summierung irgend zweier senkrecht aufeinander polarisierter Komponenten gewonnen wird, gleichgültig, nach welchem Azimut die Zerlegung vorgenommen ist, da stets:

$$\mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''' = \mathfrak{K} + \mathfrak{K}', \qquad (143)$$

gilt eine entsprechende Gleichung im allgemeinen nicht für die Entropiestrahlung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die beiden Komponenten, deren Intensitäten wir mit $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ bezeichnet haben, nicht, wie $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$, im optischen Sinne unabhängig oder inkohärent sind. Vielmehr ist dann:

$$\mathfrak{L}(\mathfrak{K}'') + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}''') > \mathfrak{L}(\mathfrak{K}) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}'), \qquad (144)$$

wie die folgende Betrachtung lehrt.

Da im thermodynamischen Gleichgewicht sämtliche Strahlen der nämlichen Schwingungszahl die nämliche Strahlungsintensität besitzen, so werden sich die Strahlungsintensitäten je zweier geradlinig polarisierten Strahlen auszugleichen suchen, d. h. der Energieübergang zwischen ihnen wird dann mit Entropievermehrung verbunden sein, wenn er in der Richtung von dem Strahle größerer Intensität zu dem Strahle kleinerer Intensität erfolgt. Nun gibt die linke Seite der Beziehung (144) die Entropiestrahlung zweier inkohärenter geradlinig polarisierter Strahlen mit den Intensitäten $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$, die rechte Seite die Entropiestrahlung zweier inkohärenter geradlinig polarisierter Strahlen mit

den Intensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$. Aber nach (142) liegen die Werte $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ zwischen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$; folglich gilt die Ungleichung (144).

Zugleich ist ersichtlich, daß der Fehler, den man begeht, wenn man die Entropie zweier kohärenter Strahlen so berechnet, als ob sie inkohärent wären, stets in dem Sinne ausfällt, daß die Entropie zu groß gefunden wird. Man nennt die Strahlungen $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ „teilweise kohärent", da sie gemeinsame Glieder besitzen. In dem speziellen Falle, daß eine der beiden Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ ganz verschwindet, heißen die Strahlungen $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ „vollkommen kohärent", da dann die eine Strahlung vollständig auf die andere zurückgeführt werden kann. Die Entropie zweier vollkommen kohärenter geradlinig polarisierter Strahlen ist gleich der Entropie eines einzigen geradlinig polarisierten Strahles, dessen Energie gleich ist der Summe der beiden Einzelenergien.

§ 105. Im Anschluß hieran wollen wir noch die allgemeinere Aufgabe lösen, die Entropiestrahlung eines Strahles zu berechnen, der sich zusammensetzt aus einer beliebigen Anzahl von geradlinig polarisierten inkohärenten Komponenten $\mathfrak{K}_1$, $\mathfrak{K}_2$, $\mathfrak{K}_3$, ... deren Schwingungsebenen (Ebenen des elektrischen Vektors) durch die Azimute ψ_1, ψ_2, ψ_3, ... gegeben sind. Diese Aufgabe kommt darauf hinaus, die Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ des ganzen Strahles zu finden; denn der Strahl verhält sich in jeder physikalischen Beziehung ebenso, als ob er aus den inkohärenten Komponenten $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ zusammengesetzt wäre. Zu diesem Zweck bilden wir zunächst die Komponente $\mathfrak{K}_\psi$ des Strahles für ein beliebig angenommenes Azimut ψ. Diese ergibt sich, wenn man mit f den elektrischen Vektor des Strahles in der Richtung ψ bezeichnet, aus der Gleichung

$$f = f_1 \cos(\psi_1 - \psi) + f_2 \cos(\psi_2 - \psi) + f_3 \cos(\psi_3 - \psi) + \ldots,$$

wobei die Summanden rechts die Projektionen der Vektoren der einzelnen Komponenten auf die Richtung ψ bedeuten, durch Quadrieren und Mittelwertbildung, mit Berücksichtigung des Umstandes, daß f_1, f_2, f_3, ... inkohärent sind:

$$(145)\quad \begin{cases} \mathfrak{K}_\psi = \mathfrak{K}_1 \cos^2(\psi_1 - \psi) + \mathfrak{K}_2 \cos^2(\psi_2 - \psi) + \ldots \\ \text{oder: } \mathfrak{K}_\psi = A\cos^2\psi + B\sin^2\psi + C\sin\psi\cos\psi, \\ \text{wobei: } A = \mathfrak{K}_1 \cos^2\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \cos^2\psi_2 + \ldots, \\ B = \mathfrak{K}_1 \sin^2\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \sin^2\psi_2 + \ldots, \\ C = 2(\mathfrak{K}_1 \sin\psi_1 \cos\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \sin\psi_2 \cos\psi_2 + \ldots). \end{cases}$$

Die Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ des Strahles ergeben sich hieraus als der maximale und der minimale Wert von $\mathfrak{K}_\psi$, nach der Gleichung:

$$\frac{d\,\mathfrak{K}_\psi}{d\psi} = 0 \quad \text{oder} \quad \operatorname{tg} 2\,\psi = \frac{C}{A - B}.$$

Daraus folgt für die beiden Hauptintensitäten:

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{K}_0\\ \mathfrak{K}_0'\end{matrix}\right\} = \tfrac{1}{2}\left(A + B \pm \sqrt{(A-B)^2 + C^2}\right) \tag{146}$$

oder, mit Berücksichtigung von (145):

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{K}_0'\\ \mathfrak{K}_0'\end{matrix}\right\} = \tfrac{1}{2}\Big(\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2 + \dots \pm \sqrt{(\mathfrak{K}_1 \cos 2\,\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \cos 2\,\psi_2 + \dots)^2 + (\mathfrak{K}_1 \sin 2\,\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \sin 2\,\psi_2 + \dots)^2}\Big) \tag{147}$$

und für die gesuchte Entropiestrahlung:

$$\mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0'). \tag{148}$$

§ 106. Wenn zwei senkrecht aufeinander polarisierte Komponenten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ eines Strahles inkohärent sind, so bilden $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ immer zugleich die Hauptintensitäten, und die Entropiestrahlung ist durch (141) gegeben. Dieser Satz läßt sich aber nicht allgemein umkehren, d. h. die beiden senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten eines Strahles, welche den Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ entsprechen, sind nicht notwendig inkohärent, und daher ist auch die Entropiestrahlung dann nicht immer durch (141) gegeben.

Einen solchen Fall haben wir z. B. bei elliptisch polarisiertem Licht. Dann sind die Strahlungen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ sogar vollkommen kohärent, und ihre Entropie ist gleich $\mathfrak{L}(\mathfrak{K} + \mathfrak{K}')$. Dies rührt daher, daß man den beiden Komponenten eines Strahles auf reversiblem Wege eine beliebige Phasenverschiebung erteilen kann, etwa mittels totaler Reflexion. Dadurch wird es möglich, elliptisch polarisiertes Licht ohne Entropievermehrung in geradlinig polarisiertes Licht zu verwandeln und umgekehrt.

Am vollständigsten ist die Entropie vollkommen oder teilweise kohärenter Strahlen von M. Laue[1] untersucht worden. Wegen der Bedeutung der optischen Kohärenz für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit vgl. im nächsten Abschnitt § 119.

[1] M. Laue, Ann. d. Phys. 23, p. 1, 1907.

Fünftes Kapitel. Elektrodynamische Vorgänge im stationären Strahlungsfelde.

§ 107. Wir wollen jetzt die Vorgänge in einem rings von spiegelnden Wänden begrenzten Vakuum, welches nach allen Richtungen gleichmäßig von Wärmestrahlung durchkreuzt wird, vom Standpunkt der reinen Elektrodynamik betrachten und dann die Beziehungen zwischen den elektrodynamischen und den thermodynamischen Größen aufsuchen.

Der elektrodynamische Zustand des Strahlungsfeldes ist in jedem Augenblicke bestimmt durch die Werte der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ in allen Punkten des Feldes, und die zeitlichen Änderungen dieser beiden Vektoren werden vollständig geregelt durch die schon im § 53 von uns benutzten Maxwellschen Feldgleichungen (52), in Verbindung mit den an den spiegelnden Wänden geltenden Grenzbedingungen. Dabei haben wir es aber hier mit einer viel komplizierteren Lösung jener Gleichungen zu tun als derjenigen, die wir durch (54) ausgedrückt haben und die einer ebenen Welle entspricht. Denn eine ebene Welle kann niemals, auch nicht wenn sie periodisch ist und eine in das optische oder thermische Spektrum fallende Wellenlänge besitzt, als Wärmestrahlung gedeutet werden. Gehört doch zu einer endlichen Intensität K der Wärmestrahlung nach § 16 immer auch ein endlicher Öffnungswinkel der Strahlen, und nach § 18 immer ein Spektralbezirk von endlicher Breite. Eine absolut ebene und absolut periodische Welle besitzt aber den Öffnungswinkel Null und die Spektralbreite Null. Daher kann auch bei einer ebenen periodischen Welle weder von Entropie noch von Temperatur der Strahlung die Rede sein.

§ 108. Gehen wir also vollständig allgemein zu Werke und betrachten an einem bestimmten Ort, den wir als Anfangspunkt der Koordinaten denken können, die Komponenten der Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ als Funktionen der Zeit. Das sind im ganzen sechs Größen, welche bedingt werden durch alle Strahlen, die den Anfangspunkt durchkreuzen; wir wählen eine von ihnen zur näheren Betrachtung aus, etwa $\mathfrak{E}_x$. Dieselbe läßt sich jedenfalls, wie kompliziert sie auch sein möge, für ein begrenztes

Zeitintervall, etwa von $t = 0$ bis $t = \mathfrak{T}$, als FOURIERsche Reihe schreiben:

$$\mathfrak{E}_x = \sum_{n=1}^{n=\infty} C_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + \vartheta_n\right), \qquad (149)$$

wobei die Summation über alle positiven ganzen Zahlen n zu erstrecken ist, während die Konstanten C_n (positiv) und ϑ_n von Glied zu Glied beliebig variieren können. Das Zeitintervall $\mathfrak{T}$, die Grundperiode der FOURIERschen Reihe, wollen wir so groß wählen, daß alle Zeiten t, die wir in der Folge betrachten, in dies Zeitintervall hineinfallen, also $0 < t < \mathfrak{T}$. Dann dürfen wir $\mathfrak{E}_x$ mit der FOURIERschen Reihe vollständig identifizieren, d. h. wir dürfen $\mathfrak{E}_x$ als zusammengesetzt ansehen aus lauter streng periodischen „Partialschwingungen", deren Schwingungszahl $\nu = \frac{n}{\mathfrak{T}}$ ist. Doch ist zu beachten, daß die Amplitude C_n einer einzelnen Partialschwingung gar keine reale physikalische Bedeutung besitzt, schon deshalb, weil ihre Größe von der Wahl des Zeitintervalls $\mathfrak{T}$ abhängt.

Da nach § 3 das Zeitdifferential dt, welches man zur Definition der Intensität eines Wärmestrahls benötigt, notwendig groß ist gegen die Schwingungszeit jeder der Farben, die in dem Strahle enthalten sind, so enthält schon ein einziges solches Zeitdifferential dt bereits eine große Anzahl von Schwingungen, d. h. das Produkt $\nu \cdot dt$ ist eine große Zahl, und daraus folgt a fortiori, daß νt, und erst recht, daß

$$\nu \mathfrak{T} = n \text{ ungeheuer groß} \qquad (150)$$

ist, und zwar für alle in Betracht kommenden Werte von ν. Daraus müssen wir schließen, daß diejenigen Amplituden C_n, deren Ordnungszahl n von mittlerer Größe ist, in der FOURIERschen Reihe gar nicht vorkommen, d. h. unmerklich klein sind.

§ 109. Wenn wir auch über die Funktion $\mathfrak{E}_x$ im einzelnen nichts Näheres wissen, so gibt uns doch ihre Bedeutung für die Wärmestrahlung über einige ihrer allgemeinen Eigenschaften wichtige Aufschlüsse. Zunächst haben wir für die räumliche Strahlungsdichte im Vakuum nach der MAXWELLschen Theorie:

$$u = \frac{1}{8\pi} \cdot (\overline{\mathfrak{E}_x^2} + \overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2} + \overline{\mathfrak{H}_x^2} + \overline{\mathfrak{H}_y^2} + \overline{\mathfrak{H}_z^2}).$$

Da nun wegen des stationären, nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlungszustandes die genannten sechs Mittelwerte jedenfalls einander gleich sind, so folgt:

(151) $$u = \frac{3}{4\pi} \overline{\mathfrak{E}_x^2}.$$

Setzen wir in diese Gleichung den Wert von $\mathfrak{E}_x$ aus (149), quadrieren denselben und bilden den Mittelwert durch gliedweise Integration über einen gegen alle Schwingungszeiten $\frac{1}{\nu}$ großen, im übrigen beliebigen Zeitraum, etwa von 0 bis t, und Division durch t, so ergibt sich, da die Strahlung vollkommen stationär ist.

(152) $$u = \frac{3}{8\pi} \sum C_n^2.$$

Aus dieser Beziehung können wir schon einen wichtigen Schluß auf die Beschaffenheit der Zeitfunktion $\mathfrak{E}_x$ ziehen. Da nämlich die Fourier sche Reihe (149), wie wir gesehen haben, aus ungeheuer vielen Gliedern besteht, so müssen die Quadrate C_n^2 der einzelnen Schwingungsamplituden, deren Summe die räumliche Strahlungsdichte ergibt, äußerst kleine Werte besitzen, und ferner müssen, da in dem Integral über das Quadrat der Fourierschen Reihe die von der Zeit t abhängigen Glieder mit den Produkten je zweier verschiedener Amplituden C_n sich alle gegenseitig aufheben, und zwar für jeden beliebigen Wert von t, die Amplituden C_n und die Phasenkonstanten ϑ_n in gänzlich unregelmäßiger Weise von Ordnungszahl zu Ordnungszahl variieren. Wir können dies so ausdrücken, daß wir sagen: Die einzelnen Partialschwingungen der Reihe sind sehr klein und ungeordnet.

Für die spezifische Intensität der in irgendeiner Richtung fortschreitenden Strahlung erhalten wir nach (21):

(153) $$K = \frac{c u}{4\pi} = \frac{3c}{32\pi^2} \sum C_n^2.$$

§ 110. Nehmen wir nun auch die spektrale Zerlegung der letzten beiden Gleichungen vor. Zunächst haben wir nach (22):

(154) $$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}_\nu \, d\nu = \frac{3}{8\pi} \sum_1^\infty C_n^2.$$

Auf der rechten Seite der Gleichung zerfällt die Summe $\sum$ in die einzelnen den Ordnungszahlen n entsprechenden Glieder,

von denen jedes einer einfach periodischen Partialschwingung entspricht. Genau genommen stellt diese Summe keine stetige Aufeinanderfolge von Schwingungszahlen ν dar, da n eine ganze Zahl ist. Aber n ist nach (150) für alle hier in Betracht kommenden Schwingungszahlen so ungeheuer groß, daß die den fortlaufenden Werten von n entsprechenden Schwingungszahlen ν sehr dicht beieinander liegen. Daher umfaßt auch das Intervall $d\nu$, obwohl gegen ν unendlich klein, dennoch eine große Anzahl von Partialschwingungen, etwa n', wobei:

$$d\nu = \frac{n'}{\mathfrak{T}}. \tag{155}$$

Setzen wir nun in der Gleichung (154) die dem Intervall $d\nu$ entsprechenden Energiedichten, die ja von denen der übrigen Spektralbezirke unabhängig sind, auf beiden Seiten einander gleich, so ergibt sich:

$$\mathfrak{u}_\nu \, d\nu = \frac{3}{8\pi} \sum_n^{n+n'} C_n^2$$

oder nach (155):

$$\mathfrak{u}_\nu = \frac{3\mathfrak{T}}{8\pi} \cdot \frac{1}{n'} \sum_n^{n+n'} C_n^2 = \frac{3\mathfrak{T}}{8\pi} \cdot \overline{C_n^2}, \tag{156}$$

wobei wir mit $\overline{C_n^2}$ den Mittelwert von C_n^2 in dem Intervall von n bis $n + n'$ bezeichnen. Daß ein solcher Mittelwert, dessen Größe unabhängig ist von n', falls nur n' klein gegen n genommen wird, überhaupt existiert, ist natürlich nicht von vornherein selbstverständlich, sondern durch eine besondere, der stationären Wärmestrahlung eigentümliche Eigenschaft der Funktion $\mathfrak{E}_x$ bedingt. Dagegen läßt sich, da viele Glieder zu dem Mittelwert beitragen, über die Größe eines einzelnen Gliedes C_n^2 gar nichts aussagen, und ebensowenig etwas über den Zusammenhang zweier aufeinanderfolgender Glieder. Dieselben sind vielmehr als völlig unabhängig voneinander anzusehen.

In ganz ähnlicher Weise ergibt sich mit Benutzung von (24) für die spezifische Intensität eines monochromatischen geradlinig polarisierten, nach irgendeiner Richtung fortschreitenden Strahles:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{3c\mathfrak{T}}{64\pi^2} \overline{C_n^2}. \tag{157}$$

Man ersieht hieraus u. a., daß nach der elektromagnetischen Strahlungstheorie ein monochromatischer Licht- oder Wärme-

strahl keineswegs durch eine einzelne einfach periodische Welle dargestellt wird, sondern stets durch eine Übereinanderlagerung einer großen Anzahl von einfach periodischen Wellen, aus denen die Intensität des Strahles durch Bildung eines Mittelwertes sich zusammensetzt. Dem entspricht auch die aus der Optik bekannte Tatsache, daß zwei Strahlen von derselben Farbe, aber verschiedener Herkunft niemals miteinander interferieren, was notwendig der Fall sein müßte, wenn jeder Strahl einfach periodisch wäre.

Schließlich wollen wir auch noch den Mittelwert von $\mathfrak{E}_x^2$ spektral zerlegen, indem wir schreiben:

$$(158) \qquad \overline{\mathfrak{E}_x^2} = J = \int_0^\infty \mathfrak{J}_\nu d\nu .$$

Dann ergibt sich durch Vergleichung mit (151), (154) und (156):

$$(159) \qquad \mathfrak{J}_\nu = \frac{4\pi}{3} u_\nu = \frac{\mathfrak{T}}{2} \cdot \overline{C_n^2} .$$

Mit der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ eines beliebig gerichteten geradlinig polarisierten Strahles steht $\mathfrak{J}_\nu$ nach (157) in der Beziehung:

$$(160) \qquad \mathfrak{K}_\nu = \frac{3c}{32\pi^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu .$$

§ 111. Man bezeichnet häufig die schwarze Strahlung als zusammengesetzt aus einer großen Anzahl von regelmäßigen periodischen Schwingungen. Diese Ausdrucksweise ist insofern vollkommen berechtigt, als sie an die Zerlegung der Gesamtschwingung in eine FOURIERsche Reihe, nach Gleichung (149) anknüpft, und eignet sich häufig in hervorragendem Maße dazu, die Betrachtungen bequem und übersichtlich zu gestalten; sie darf aber nicht zu der Auffassung verleiten, als ob jene „Regelmäßigkeit" auf einer besonderen physikalischen Eigenschaft der elementaren Schwingungsvorgänge beruhe; denn die Zerlegbarkeit in eine FOURIERsche Reihe ist mathematisch selbstverständlich und lehrt daher in physikalischer Beziehung nichts Neues. Läßt sich doch auch eine beliebig stark gedämpfte Schwingung stets auffassen als eine Summe von regelmäßig periodischen Partialschwingungen mit konstanten Amplituden und Phasen.

Man könnte im Gegenteil ebensowohl mit vollem Rechte behaupten, daß es in der ganzen Natur keinen unregelmäßigeren Vorgang gibt als die Schwingungen in der schwarzen Strahlung. Insbesondere hängen diese Schwingungen in keiner irgendwie charakteristischen Weise zusammen mit den speziellen Vorgängen in den Emissionszentren der Strahlen, etwa mit der Periode oder mit der Dämpfung der emittierenden Teilchen; denn gerade das Normalspektrum ist ja dadurch vor allen anderen Spektren ausgezeichnet, daß alle von der speziellen Natur der emittierenden Substanzen herrührenden individuellen Verschiedenheiten vollkommen ausgeglichen und verwischt sind. Es wäre daher auch ein gänzlich aussichtsloses Unternehmen, wenn man etwa versuchen wollte, aus den Elementarschwingungen in den Strahlen des Normalspektrums Schlüsse zu ziehen auf die speziellen Eigenschaften der die Strahlen emittierenden Teilchen.

Die schwarze Strahlung läßt sich in der Tat ebensowohl wie aus regelmäßig periodischen Schwingungen auch aus gänzlich unregelmäßigen Einzelimpulsen zusammengesetzt ansehen. Die besonderen Regelmäßigkeiten, die wir an spektral zerlegtem monochromatischem Licht beobachten, rühren lediglich her von den besonderen Eigenschaften der benutzten Spektralapparate: des dispergierenden Prismas (Eigenperioden der Moleküle), des Beugungsgitters (Gitterkonstante), des Interferometers (Schichtdicke). Daher ist es auch unzutreffend, einen charakteristischen Unterschied zwischen Lichtstrahlen und Röntgenstrahlen in dem Umstand zu erblicken, daß in ersteren die elementaren Schwingungen mit größerer Regelmäßigkeit erfolgen. Röntgenstrahlen können unter Umständen selektivere Eigenschaften besitzen als Lichtstrahlen. Die Zerlegbarkeit in eine Fouriersche Reihe von Partialschwingungen mit konstanten Amplituden und Phasen gilt für beide Arten von Strahlen in ganz gleicher Weise. Was die Lichtschwingungen von den Röntgenschwingungen unterscheidet, ist wesentlich die viel kleinere Schwingungszahl ihrer Partialschwingungen, und außerdem vielleicht auch die größere zeitliche Gleichmäßigkeit der Strahlungsintensität in jedem Gebiete des Spektrums, die aber keineswegs auf einer besonderen Eigenschaft der elementaren Schwingungsvorgänge, sondern lediglich auf der Konstanz der Mittelwerte beruht.

§ 112. Regelmäßigkeiten in den elementaren Schwingungsvorgängen einer Strahlung machen sich erst dann bemerkbar, wenn die Schwingungen sich auf einen engen Spektralbezirk beschränken, also bei spektral zerlegtem Licht, z. B. bei den natürlichen Spektrallinien. Wenn z. B. die Amplituden C_n der Fourierschen Reihe (149) nur zwischen den Ordnungszahlen $n = n_0$ und $n = n_1$, wobei $\frac{n_1 - n_0}{n_0}$ klein, von Null verschieden sind, so läßt sich schreiben:

$$(161) \qquad \mathfrak{E}_x = C_0 \cos\left(\frac{2\pi n_0 t}{\mathfrak{T}} + \vartheta_0\right),$$

wobei nach (149):

$$C_0 \cos \vartheta_0 = \sum_{n_0}^{n_1} C_n \cos\left(\frac{2\pi(n - n_0)t}{\mathfrak{T}} + \vartheta_n\right),$$

$$C_0 \sin \vartheta_0 = \sum_{n_0}^{n_1} C_n \sin\left(\frac{2\pi(n - n_0)t}{\mathfrak{T}} + \vartheta_n\right).$$

Man kann also $\mathfrak{E}_x$ auffassen als eine einzige „nahezu" periodische Schwingung mit der Schwingungszahl $\nu_0 = \frac{n_0}{\mathfrak{T}}$, mit langsam und unregelmäßig veränderlicher Amplitude C_0 und Phasenkonstante ϑ_0.

Je schmaler der Spektralbezirk, je kleiner also $\frac{n_1 - n_0}{n_0}$ wird, um so langsamer erfolgen die Schwankungen von C_0 und ϑ_0, um so regelmäßiger wird die resultierende Schwingung, und bei um so größeren Gangunterschieden bleibt die Strahlung mit sich selber interferenzfähig. Wäre eine Spektrallinie absolut scharf, so müßte ihre Strahlnng auch bei beliebig hohen Gangunterschieden ihre Interferenzfähigkeit bewahren. Dieser Fall bildet aber nach § 18 nur eine ideale, in Wirklichkeit niemals zutreffende Abstraktion.

Die feinsten herstellbaren Spektrallinien interferieren noch bei einem Gangunterschied von Millionen Wellenlängen mit sich selber. Das bedeutet, daß die hier mit n_0 und n_1 bezeichneten Partialschwingungen, deren Differenz die spektrale Breite der Linie ergibt, selbst nach Millionen Schwingungen ihre Phasendifferenz noch nicht merklich geändert haben, oder daß die Größe:

$$\frac{n_1 - n_0}{n_0} \cdot 10^6 = \frac{\lambda_0 - \lambda_1}{\lambda_0} \cdot 10^6$$

bei einer solchen Linie noch einen kleinen Zahlenwert darstellt.

Dritter Abschnitt.

Entropie und Wahrscheinlichkeit.

Erstes Kapitel. Grundlegende Definitionen und Sätze.

§ 113. Da mit der Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in die elektromagnetische Theorie der Wärmestrahlung ein vollkommen neues, den Grundlagen der Elektrodynamik gänzlich fremdes Element in den Bereich der Untersuchungen eintritt, so erhebt sich gleich zu Beginn dieses Abschnittes die prinzipielle Vorfrage nach der Berechtigung und nach der Notwendigkeit solcher Betrachtungen. Man könnte nämlich bei oberflächlicher Überlegung leicht zu der Schlußfolgerung neigen, daß für Wahrscheinlichkeitsrechnungen in einer rein elektrodynamischen Theorie überhaupt kein Platz vorhanden wäre. Denn da die elektromagnetischen Feldgleichungen zusammen mit den Anfangs- und den Grenzbedingungen den zeitlichen Verlauf eines elektrodynamischen Vorganges bekanntlich *eindeutig* bestimmen, so wären Betrachtungen, die außerhalb der Feldgleichungen stehen, prinzipiell unberechtigt, in jedem Falle aber entbehrlich. Entweder führen sie nämlich zu denselben Ergebnissen wie die elektrodynamischen Grundgleichungen — dann wären sie überflüssig; oder sie führen zu anderen Ergebnissen —, dann wären sie unrichtig.

Trotz dieses scheinbar unausweichlichen Dilemmas steckt in jener Überlegung doch eine Lücke. Denn bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß das, was man in der Elektrodynamik unter „Anfangs- und Grenzbedingungen", sowie unter dem „zeitlichen Verlauf" eines Vorganges versteht, etwas total Verschiedenes ist von dem, was man in der Thermodynamik mit dem nämlichen

Worte bezeichnet. Knüpfen wir, um dies einzusehen, an das spezielle im letzten Kapitel betrachtete Beispiel einer nach allen Richtungen gleichmäßigen Hohlraumstrahlung an.

Vom Standpunkt der Thermodynamik ist der Strahlungszustand vollkommen bestimmt, wenn die monochromatische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ für alle Schwingungszahlen ν gegeben ist. Aber dem elektrodynamischen Beobachter ist mit dieser einen Angabe noch sehr wenig gedient; für ihn ist vielmehr zur Kenntnis des Zustandes erforderlich, daß eine jede der sechs Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke in allen Punkten des Raumes gegeben ist, und während für den Thermodynamiker die Frage nach dem zeitlichen Verlauf des Strahlungsvorganges sich dadurch erledigt, daß im stationären Zustand die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ konstant bleibt, wird der Elektrodynamiker verlangen, daß die sechs Feldkomponenten (149) an jedem Orte als Funktionen der Zeit bekannt sind, daß also auch die Amplituden C_n und die Phasenkonstanten ϑ_n aller einzelnen in der Strahlung enthaltenen Partialschwingungen berechnet werden. Das ist aber eine Aufgabe, deren Lösung schlechterdings unmöglich ist; denn dazu reichen die aus den Messungen zu gewinnenden Daten bei weitem nicht aus. Die thermodynamisch meßbaren Größen stellen vielmehr, vom elektrodynamischen Standpunkt aus betrachtet, immer nur gewisse Mittelwerte dar, wie wir im letzten Kapitel für den speziellen Fall der stationären Strahlung gesehen haben.

Man könnte nun meinen, da es sich bei den thermodynamischen Messungen stets nur um Mittelwerte handle, so könne man einfach bei der Betrachtung der Mittelwerte stehen bleiben, und brauche sich um die Einzelwerte gar nicht zu kümmern. Dieser Gedanke ist aber deshalb nicht durchführbar, weil es sich oft, und gerade in den wichtigsten Fällen, nämlich bei den Vorgängen der Emission und Absorption, um solche Mittelwerte handelt, die sich aus den gemessenen Mittelwerten auf elektrodynamischem Wege gar nicht eindeutig berechnen lassen, ebensowenig wie z. B. der Mittelwert von C_n sich aus dem Mittelwert von C_n^2 berechnen läßt, wenn man gar nichts Näheres über die Einzelwerte C_n weiß.

Wir sehen also, daß durch die thermodynamischen Daten der elektrodynamische Zustand noch keineswegs bestimmt ist, und

daß bei der Berechnung eines speziellen Strahlungsvorganges in Fällen, wo nach den Gesetzen der Thermodynamik und nach allen Erfahrungen ein eindeutiges Resultat zu erwarten ist, die reine Elektrodynamik vollkommen im Stich läßt, indem sie statt eines bestimmten noch unendlich viele verschiedenartige Resultate zuläßt.

§ 114. Ehe wir diesen Umstand und die damit für die elektrodynamische Theorie der Wärmestrahlung verbundene Schwierigkeit weiter verfolgen, möge darauf hingewiesen werden, daß bei der mechanischen Wärmetheorie, speziell der kinetischen Gastheorie, genau der gleiche Umstand und die gleiche Schwierigkeit vorliegt. Denn wenn etwa in einem aus einer Öffnung ausströmenden Gase zur Zeit $t = 0$ an jeder Stelle die Geschwindigkeit, die Dichte und die Temperatur des Gases gegeben ist und außerdem die Grenzbedingungen vollständig bekannt sind, so wird man nach allen Erfahrungen erwarten, daß dadurch der zeitliche Verlauf des Vorganges eindeutig bestimmt ist. Vom rein mechanischen Standpunkt aus ist das aber keineswegs der Fall; denn durch die sichtbare Geschwindigkeit, die Dichte und die Temperatur des Gases sind noch lange nicht die Orte und die Geschwindigkeiten aller einzelnen Moleküle gegeben, und diese müßte man genau kennen, wenn man aus den Bewegungsgleichungen den zeitlichen Verlauf des Vorganges vollständig berechnen wollte. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß bei bestimmten anfänglichen Werten der sichtbaren Geschwindigkeit, der Dichte und der Temperatur unendlich viele gänzlich verschiedenartige Vorgänge mechanisch möglich sind, von denen einige den Grundsätzen der Thermodynamik, namentlich dem zweiten Hauptsatz, direkt widersprechen.

§ 115. Aus diesen Überlegungen sehen wir, daß, wenn es sich um die Berechnung des zeitlichen Verlaufs eines thermodynamischen Vorganges handelt, sowohl die mechanische Wärmetheorie als auch die elektrodynamische Theorie der Wärmestrahlung mit derjenigen Formulierung der Anfangs- und Grenzbedingungen, welche in der Thermodynamik zur eindeutigen Bestimmung des Vorganges vollkommen hinreicht, keineswegs auskommt, sondern, daß vom Standpunkt der reinen Mechanik bzw. Elektrodynamik betrachtet noch unendlich viele Lösungen des Problems existieren. Infolgedessen bleibt, falls man nicht überhaupt ganz darauf verzichten will, die thermodynamischen

Vorgänge mechanisch bez. elektrodynamisch zu begreifen, nur der eine Ausweg übrig, durch Einführung von besonderen Hypothesen die Anfangs- und Grenzbedingungen insoweit näher zu ergänzen, daß die mechanischen oder elektrodynamischen Gleichungen auf ein eindeutiges und mit der Erfahrung übereinstimmendes Resultat führen. Wie man eine derartige Hypothese zu formulieren hat, dafür läßt sich aus den Prinzipien der Mechanik oder Elektrodynamik selber natürlicherweise kein Anhaltspunkt gewinnen; denn diese lassen ja gerade den Fall ganz offen. Ebendeswegen ist aber auch von vornherein jede mechanische oder elektrodynamische Hypothese zulässig, welche eine nähere, durch direkte Messungen gar nicht kontrollierbare Spezialisierung der gegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen enthält. Welcher Hypothese vor den übrigen der Vorzug zu geben ist, darüber kann die Entscheidung nur dadurch gewonnen werden, daß man die Resultate, zu denen die Hypothese führt, hinterher im Lichte der thermodynamischen Erfahrungssätze prüft.

§ 116. Nun ist es sehr bemerkenswert, daß, obwohl hiernach die definitive Prüfung der verschiedenen zulässigen Hypothesen erst a posteriori erfolgen kann, man doch schon durch eine Betrachtung a priori, ohne sich irgendwie auf die Thermodynamik zu stützen, einen festen Anhaltspunkt für den Inhalt der aufzustellenden Hypothese gewinnen kann. Fassen wir nämlich wieder das obige Beispiel (§ 114) des strömenden Gases ins Auge. Dann ist, wie damals besprochen wurde, durch den thermodynamischen Zustand des Gases der mechanische Zustand der einzelnen Gasmoleküle noch lange nicht bestimmt. Wenn man aber nun alle denkbaren Lagen und Geschwindigkeiten der einzelnen Gasmoleküle ins Auge faßt, die mit den gegebenen Werten der sichtbaren Geschwindigkeit, der Dichte und der Temperatur des Gases verträglich sind, und für jede Kombination derselben den mechanischen Vorgang genau nach den Bewegungsgleichungen berechnet, unter Zugrundelegung irgend eines einfachen Gesetzes für den Zusammenstoß zweier Moleküle, so findet man, daß in der ungeheuren Mehrzahl der Fälle Vorgänge resultieren, die, wenn auch nicht in den Einzelheiten, so doch in den Mittelwerten vollständig miteinander übereinstimmen, während diejenigen Fälle, in denen sich

merkliche Abweichungen zeigen, nur in verhältnismäßig verschwindend geringer Anzahl auftreten, nämlich dann, wenn gewisse ganz spezielle weitgehende Bedingungen zwischen den Koordinaten und Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle erfüllt sind. Nimmt man also an, daß solche spezielle Bedingungen nicht gelten, so ergibt sich, wie verschieden auch die mechanischen Einzelheiten im übrigen gewählt werden mögen, für das Gas eine Strömung, die, wenn auch natürlich nicht in allen Einzelheiten, so doch in bezug auf alle meßbaren Mittelwerte — und diese sind die einzigen, welche kontrolliert werden können — eine ganz bestimmte genannt werden kann. Und, was nun das Bemerkenswerte dabei ist: gerade die auf diese Weise erhaltene Bewegung entspricht den Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

§ 117. Nach diesen Betrachtungen ist klar, daß die Hypothesen, deren Einführung oben als notwendig nachgewiesen wurde, ihren Zweck vollständig erfüllen, wenn ihr Inhalt nichts weiter besagt, als daß derartige besondere Fälle, die speziellen Bedingungen zwischen den einzelnen direkt nicht kontrollierbaren Zustandsgrößen entsprechen, in der Natur nicht vorkommen. In der Mechanik leistet dies die Hypothese,[1] daß die Wärmebewegungen „molekular ungeordnet" sind, in der Elektrodynamik leistet das Entsprechende die Hypothese der „natürlichen Strahlung", welche besagt, daß zwischen den zahlreichen verschiedenen Partialschwingungen (149) eines Strahles keine anderen Beziehungen bestehen, als diejenigen, welche durch die meßbaren Mittelwerte bedingt sind. Wenn wir zur Abkürzung alle Zustände und alle Vorgänge, für welche eine solche Hypothese gilt, als „elementar ungeordnet" bezeichnen, so liefert der Satz, daß in der Natur alle Zustände und alle Vorgänge, welche zahlreiche unkontrollierbare Bestandteile enthalten, elementar ungeordnet sind, die Vorbedingung für die eindeutige Bestimmbarkeit der meßbaren Vorgänge, sowohl in der Mechanik als auch in der Elektrodynamik, und zugleich für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, womit

[1] L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 1, p. 21, 1896. Wiener Sitzungsber., 78, Juni 1878, am Schluß. Vgl. auch S. H. Burbury, Nature, 51, p. 78, 1894.

dann selbstverständlich auch der für den zweiten Hauptsatz charakteristische Begriff der Entropie und der damit unmittelbar verbundene der Temperatur seine mechanische bez. elektrodynamische Erklärung finden muß. Zugleich folgt hieraus, daß die Bedeutung der Entropie und der Temperatur an die Bedingung der elementaren Unordnung geknüpft ist. Eine rein periodische absolut ebene Welle besitzt weder Entropie noch Temperatur,[1] weil sie gar keine unkontrollierbaren Größen enthält, also auch nicht elementar ungeordnet sein kann, ebensowenig wie das bei der Bewegung eines einzelnen starren Atoms der Fall ist. Erst das unregelmäßige Zusammenwirken sehr vieler Partialschwingungen verschiedener Perioden, die sich unabhängig voneinander nach den verschiedenen Richtungen des Raumes fortpflanzen, oder das ungeregelte Durcheinanderschwirren sehr vieler Atome schafft die Vorbedingung für die Gültigkeit der Hypothese der elementaren Unordnung und zugleich für die Existenz einer endlichen Entropie und einer endlichen Temperatur.

§ 118. Welche mechanische bez. elektrodynamische Größe stellt nun aber die Entropie eines Zustandes dar? Um diese fundamentale Frage zu beantworten, braucht man nur auf das Wesen des zweiten Hauptsatzes, des Prinzips der Vermehrung der Entropie, etwas näher einzugehen. Wie die Thermodynamik lehrt, wird von zwei verschiedenen mit gleicher Energie ausgestatteten Zuständen eines physikalischen Systems derjenige in der Natur bevorzugt, der die größere Entropie besitzt, in dem Sinne, daß eine Umwandlung, ohne anderweitige Kompensationen, nur in der Richtung wachsender Entropie stattfinden kann. Bedenken wir andererseits, daß eine solche Umwandlung stets im Sinne des Ausgleichs bestehender Geschwindigkeitsdifferenzen (durch Reibung), Temperaturunterschiede (durch Wärmeleitung oder Wärmestrahlung), Konzentrationsunterschiede (durch Diffusion) erfolgt, so ergibt sich, daß die Größe der Entropie in demselben Maße wächst als dieser Ausgleich fortschreitet. Da nun aber, wie wir gesehen haben, der Begriff der Entropie eng verknüpft ist mit dem der elementaren Unordnung und dem Mangel jeglicher Einzelkontrolle, so kann die mit der Vermehrung der Entropie verbundene Tendenz zum Ausgleich vorhandener

[1] oder, wenn man will: Die Entropie ist Null, und die Temperatur ist unendlich.

Differenzen für den mechanischen oder elektrodynamischen Beobachter kaum einen anderen Sinn haben als den, daß eine gleichmäßige Verteilung ungeordneter Elemente von vornherein wahrscheinlicher ist als jede andere Verteilung, und daß die Vermehrung der Entropie nichts anderes bedeutet als den Übergang in einen Zustand größerer Wahrscheinlichkeit.

Wir erblicken daher nach BOLTZMANN das Wesen des zweiten Hauptsatzes ganz allgemein darin, daß in der Natur die wahrscheinlicheren Zustände vor den unwahrscheinlicheren bevorzugt werden, und betrachten die Größe der Entropie als ein direktes allgemeines Maß für die physikalische Wahrscheinlichkeit. Daher stellen wir unseren ferneren Ausführungen folgenden Satz an die Spitze: Die Entropie eines physikalischen Systems in einem bestimmten Zustand hängt lediglich ab von der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes. Die Fruchtbarkeit dieses Satzes wird sich später an seinen Folgerungen zeigen. Einen allgemeinen strengen Beweis desselben zu liefern, werden wir aber hier nicht versuchen. Ja, ein derartiger Versuch würde offenbar an dieser Stelle nicht einmal einen Sinn haben. Denn solange die „Wahrscheinlichkeit" eines Zustandes nicht zahlenmäßig definiert ist, läßt sich der obige Satz auch nicht zahlenmäßig auf seine Richtigkeit prüfen. Man könnte sogar vielleicht auf den ersten Blick vermuten, daß er aus diesem Grunde überhaupt keinen bestimmten physikalischen Inhalt besitzt. Indessen läßt sich durch eine einfache Deduktion zeigen, daß man, ohne noch auf den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes näher einzugehen, auf Grund des obigen Satzes doch schon in der Lage ist, die Art der Abhängigkeit der Entropie von der Wahrscheinlichkeit ganz allgemein zu fixieren.

§ 119. Bezeichnet nämlich S die Entropie, W die Wahrscheinlichkeit eines physikalischen Systems in einem bestimmten Zustand, so besagt der obige Satz, daß

$$S = f(W), \tag{162}$$

wobei $f(W)$ eine universelle Funktion des Arguments W bedeutet. Wie man nun auch W näher definieren möge, soviel läßt sich jedenfalls dem mathematischen Wahrscheinlichkeitsbegriffe als feststehend entnehmen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Systems,

das aus zwei voneinander ganz unabhängigen[1] Systemen zusammengesetzt ist, gleich dem Produkte der Wahrscheinlichkeiten der beiden Einzelsysteme ist. Denken wir uns z. B. als erstes System irgendeinen Körper auf der Erde, als zweites System einen durchstrahlten Hohlraum auf dem Sirius, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der irdische Körper in einem bestimmten Zustand 1, und zugleich die Hohlraumstrahlung in einem bestimmten Zustand 2 befindet:

$$W = W_1 \cdot W_2 , \tag{163}$$

wenn W_1 und W_2 die Wahrscheinlichkeiten dafür sind, daß sich das betreffende System in dem betreffenden Zustande befindet. Sind nun S_1 und S_2 die Entropien der Einzelsysteme in den beiden Zuständen, so ist nach (162):

$$S_1 = f(W_1), \qquad S_2 = f(W_2).$$

Aber nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Gesamtentropie beider voneinander unabhängigen Systeme: $S = S_1 + S_2$, folglich nach (162) und (163):

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2). \tag{163a}$$

Aus dieser Funktionalgleichung läßt sich f berechnen. Differentiiert man nämlich auf beiden Seiten nach W_1, bei konstantem W_2, so kommt:

$$W_2 f'(W_1 W_2) = f'(W_1).$$

Differentiiert man weiter nach W_2, bei konstantem W_1, so kommt

$$f'(W_1 W_2) + W_1 W_2 f''(W_1 W_2) = 0$$

oder

$$f'(W) + W f''(W) = 0.$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung zweiter Ordnung ist:

$$f(W) = k \log W + \text{const.}$$ Daraus nach (163a):

$$\text{const.} = 0,$$ und nach (162):

$$S = k \log W, \tag{164}$$

[1] Die Bedingung, daß die beiden Systeme unabhängig voneinander sind, ist bekanntlich wesentlich für die Gültigkeit des Ausdrucks (163) für die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit. Daß sie es auch für die additive Zusammensetzung der Entropie ist, hat zuerst M. Laue nachgewiesen, an dem Falle optisch kohärenter Strahlen. Ann. d. Phys. 20, p. 365, 1906.

wodurch die Abhängigkeit der Entropie von der Wahrscheinlichkeit allgemein bestimmt ist. Die universelle Integrationskonstante k ist für ein irdisches System dieselbe wie für ein kosmisches, und wenn ihr numerischer Wert für dieses bestimmt ist, gilt er auch für jenes.

§ 120. Der logarithmische Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ist von L. Boltzmann aufgedeckt worden, in seiner kinetischen Gastheorie.[1] Doch unterscheidet sich unsere Gleichung (164) ihrer Bedeutung nach in zwei wesentlichen Punkten von der Boltzmannschen.

Erstens fehlt bei Boltzmann der Faktor k, was damit zusammenhängt, daß Boltzmann nicht mit den wirklichen Molekülen, sondern immer nur mit gr-Molekülen rechnete. Zweitens aber, was noch viel tiefgehender ist, bleibt bei Boltzmann, wie überhaupt in der gesamten klassischen Thermodynamik, die Entropie S hinsichtlich einer additiven Konstanten unbestimmt, und dementsprechend bleibt in dem Werte der Wahrscheinlichkeit W ein Proportionalitätsfaktor unbestimmt.

Im Gegensatz dazu schreiben wir der Entropie S eine ganz bestimmte absolute Größe zu. Das ist ein Schritt von prinzipieller Tragweite, dessen Berechtigung sich nur durch Prüfung seiner Konsequenzen erweisen läßt. Er führt, wie wir später sehen werden, mit Notwendigkeit zur „Quantenhypothese", und dadurch einerseits, für die strahlende Wärme, zu einem bestimmten Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung, andererseits, für die Körperwärme, zum Nernstschen Wärmetheorem.

Zugleich mit der Entropie S ist natürlich nach (164) auch die Wahrscheinlichkeit W im absoluten Sinne bestimmt. Wir wollen die in dieser Weise fixierte Größe W die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" nennen, im Gegensatz zur „mathematischen Wahrscheinlichkeit", welcher sie proportional, aber nicht gleich ist. Denn während die mathematische Wahrscheinlichkeit bekanntlich ein echter Bruch ist, wird die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, wie wir sehen werden, stets durch eine ganze Zahl ausgedrückt. (Vgl. § 185a.)

Übrigens ist die Einführung einer absoluten Größe der

[1] L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1, § 6.

Entropie auch vom Standpunkt der klassischen Theorie aus von vornherein durchaus zulässig. Denn da ja die klassische Theorie in dem Ausdruck der Entropie eine additive Konstante völlig unbestimmt läßt, so steht nichts im Wege, diese Konstante durch irgend eine spezielle Annahme ganz nach Willkür zu fixieren. Insofern wird also an dieser Stelle dem Inhalt der Theorie keineswegs vorgegriffen. Der Unterschied ist nur der, daß, vom Standpunkt der klassischen Theorie aus betrachtet, die hier getroffene Festsetzung gar keine physikalische Bedeutung hat, während sich in den nächsten Abschnitten zeigen wird, daß es gerade mit ihrer Hilfe gelingt, die Theorie in einer durch die Tatsachen geforderten Richtung zu ergänzen.

§ 121. Die Beziehung (164) enthält eine allgemeine Methode, um den Ausdruck der Entropie S durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu berechnen. Doch wird dieselbe natürlich erst dann von praktischem Nutzen, wenn die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W eines physikalischen Systems in einem gegebenen Zustand zahlenmäßig angegeben werden kann. Die Aufsuchung der allgemeinsten und präzisesten Definition dieser Größe gehört zu den wichtigsten Aufgaben der mechanischen bez. elektrodynamischen Wärmetheorie. Zunächst erfordert sie ein näheres Eingehen auf den Begriff des „Zustandes“ eines physikalischen Systems.

Unter dem „Zustand“ eines physikalischen Systems zu einer bestimmten Zeit verstehen wir den Inbegriff aller derjenigen voneinander unabhängigen Größen, durch welche der zeitliche Verlauf der in dem System stattfindenden Vorgänge, bei gegebenen Grenzbedingungen, eindeutig bestimmt wird; die Kenntnis des Zustandes ist also genau äquivalent der Kenntnis der „Anfangsbedingungen“. Berücksichtigen wir nun die oben im § 113 angestellten Überlegungen, so erhellt, daß wir in der theoretischen Betrachtung zwei ganz verschiedene Arten von Zuständen unterscheiden müssen, die wir als „mikroskopischen“ und als „makroskopischen“ Zustand bezeichnen können. Der mikroskopische Zustand ist der Zustand, wie ihn der mechanische oder elektrodynamische Beobachter definiert, er umfaßt die Einzelwerte aller Koordinaten, Geschwindigkeiten, Feldstärken. Die mikroskopischen Vorgänge verlaufen nach den Gesetzen der Mechanik und Elektrodynamik vollständig ein-

deutig, ihr ursächlicher Zusammenhang ist ein streng dynamischer, für sie hat die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik keine Bedeutung. Der makroskopische Zustand dagegen ist der Zustand des thermodynamischen Beobachters; ein makroskopischer Zustand umfaßt immer eine große Anzahl mikroskopischer Zustände, die er zu einem Mittelwert zusammenfaßt. Die makroskopischen Vorgänge verlaufen nur dann eindeutig, im Sinne des zweiten Hauptsatzes, wenn die Hypothese der elementaren Unordnung (§ 117) erfüllt ist, sonst nicht. Ihr ursächlicher Zusammenhang ist daher nur statistischer Art.

§ 122. Wenn es sich jetzt um die Berechnung der Wahrscheinlichkeit W eines Zustandes handelt, so versteht sich, daß der Zustand im makroskopischen Sinne aufzufassen ist. Die erste und wichtigste Frage, durch deren Beantwortung das ganze Problem der Hauptsache nach erledigt wird, ist nun: wodurch ist ein makroskopischer Zustand definiert?

Betrachten wir der Einfachheit halber zunächst einmal einen speziellen Fall: eine sehr große Anzahl N einfacher gleichartiger Moleküle. Es handle sich lediglich um die räumliche Anordnung dieser Moleküle innerhalb eines gegebenen Volumens V, ganz abgesehen von ihren Geschwindigkeiten, und um die Definition einer bestimmten makroskopischen Raumverteilung. Eine solche kann nicht darin bestehen, daß die Koordinaten aller Moleküle einzeln angegeben werden; denn das wäre eine bestimmte mikroskopische Verteilung. Es muß vielmehr für die Orte der Moleküle ein gewisser Spielraum gelassen werden, und dies kann nur dadurch geschehen, daß das ganze Volumen V eingeteilt gedacht wird in eine Anzahl kleiner, aber endlicher gleicher E l e m e n t a r g e b i e t e, analog den Feldern eines Schachbretts, und daß angegeben wird, wie viele von den N Molekülen in jedem einzelnen Elementargebiet liegen. Durch jede derartige Angabe ist eine bestimmte makroskopische Raumverteilung definiert. Auf die Art, wie die Moleküle innerhalb eines jeden Elementargebietes angeordnet sind, kommt es dabei nicht an; denn hier tritt als Ergänzung die Hypothese der elementaren Unordnung (§ 117) ein, welche trotz der mikroskopischen Unbestimmtheit die Eindeutigkeit des makroskopischen Zustandes verbürgt.

Wenn wir die Elementargebiete der Reihe nach durch die Nummern 1, 2, 3, ... unterscheiden, und für irgend eine makro-

skopische Raumverteilung die Anzahl der in die einzelnen Elementargebiete fallenden Moleküle durch N_1, N_2, N_3, ... bezeichnen, so entspricht jedem bestimmten Wertesystem der N_1, N_2, N_3, ... eine bestimmte makroskopische Raumverteilung. Dabei ist natürlich:

$$N_1 + N_2 + N_3 \ldots = N, \tag{165}$$

oder, wenn man setzt:

$$\frac{N_1}{N} = w_1, \quad \frac{N_2}{N} = w_2, \quad \frac{N_3}{N} = w_3, \ldots \tag{166}$$

$$w_1 + w_2 + w_3 + \ldots = 1. \tag{167}$$

Man kann w_n auch bezeichnen als die „Verteilungszahl" der Moleküle, oder als die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einer gegebenen Raumverteilung ein beliebig herausgegriffenes Molekül im Elementargebiet n liegt.

Hätten wir z. B. nur 10 Moleküle und 7 Elementargebiete, so würde eine bestimmte Raumverteilung dargestellt durch die Werte:

$$N_1 = 2,\ N_2 = 1,\ N_3 = 2,\ N_4 = 0,\ N_5 = 0,\ N_6 = 1,\ N_7 = 4, \tag{168}$$

welche besagen, daß in den 7 Elementargebieten der Reihe nach 2, 1, 2, 0, 0, 1, 4 Moleküle liegen.

§ 123. An die Definition einer makroskopischen Raumverteilung schließt sich nun sogleich auch die ihrer thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W. Dieselbe ergibt sich aus der Überlegung, daß eine bestimmte Raumverteilung im allgemeinen auf viele verschiedene Arten realisiert werden kann, nämlich durch viele verschiedene individuelle Zuordnungen oder „Komplexionen", je nachdem ein bestimmtes, ins Auge gefaßtes Molekül in dieses oder in jenes Elementargebiet zu liegen kommt. Denn bei einer gegebenen Raumverteilung kommt es nur darauf an, wie viele, und nicht, welche Moleküle in jedem Elementargebiet liegen. Wenn nun für jedes einzelne Molekül die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in einem bestimmten Elementargebiet liegt, von vornherein (a priori) ebenso groß angenommen wird wie die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in irgend einem anderen bestimmten Elementargebiet liegt,[1] unabhängig von der

---

[1] Auf die allgemeinere Voraussetzung, daß die a-priori-Wahrscheinlichkeit von Elementargebiet zu Elementargebiet wechselt, oder daß die verschiedenen Elementargebiete verschiedene „Gewichte" haben, brauchen wir hier nicht einzugehen, vgl. hierzu Verhandlungen d. Deutsch. Phys. Ges. **17**, p. 442, 1915.

Lage aller übrigen Moleküle, so sind sämtliche überhaupt mögliche verschiedenartige Komplexionen als gleichwahrscheinlich zu betrachten.

Wir setzen daher die Anzahl aller einer bestimmten Raumverteilung entsprechenden Komplexionen gleich der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W der Raumverteilung.

Um sich eine einzelne Komplexion zu versinnlichen, kann man die Moleküle mit Ziffern versehen, diese nebeneinander schreiben, von 1 bis N, und unter jede Molekülziffer die Nummer desjenigen Elementargebiets setzen, welchem das betreffende Molekül bei dieser Komplexion angehört. Für die oben beispielsweise angeführte Verteilung erhalten wir so als Ausdruck einer einzelnen dazugehörigen beliebig herausgegriffenen Komplexion das folgende Ziffernbild:

$$\left.\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 7 & 2 & 1 & 6 & 7 & 3 & 3 & 7 & 7 & 1 \end{matrix}\right\} \qquad (169)$$

Hierdurch ist ausgedrückt, daß

das 2. Molekül . . . im Elementargebiet 2
„ 6. u. 7. Molekül . . „ „ 3
„ 4. Molekül . . . . „ „ 6
„ 1., 5., 8. u. 9. Molekül „ „ 7
„ 3. u. 10. Molekül . „ „ 1 liegt.

Wie man durch einen Vergleich mit (168) erkennt, entspricht diese Komplexion in der Tat in allen Stücken der oben angegebenen Raumverteilung, und ebenso lassen sich leicht viele andere Komplexionen angeben, welche zu der nämlichen Raumverteilung gehören. Die gesuchte Zahl aller möglichen Komplexionen ergibt sich nun durch die Betrachtung der unteren der beiden Ziffernreihen (169). Denn da die Anzahl der Moleküle gegeben ist, so enthält die Ziffernreihe eine bestimmte Anzahl Stellen, im vorliegenden Falle 10. Da ferner die Raumverteilung gegeben ist, so kommt jede Ziffer (d. h. jedes Elementargebiet) stets gerade so oft in der Reihe vor, als die Anzahl der Moleküle beträgt, die in dem betreffenden Elementargebiet liegen. Im übrigen bedingt jede Veränderung des Ziffernbildes eine neue individuelle Zuordnung der Moleküle zu den Gebieten, also eine neue Komplexion. Die Anzahl der

möglichen Komplexionen, oder die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W der gegebenen Raumverteilung, ist also gleich der Anzahl der unter den genannten Bedingungen möglichen Permutationen. In dem gewählten einfachen Zahlenbeispiel ergibt sich hierfür nach einer bekannten Formel der Ausdruck:

$$\frac{10!}{1!\;2!\;0!\;0!\;1!\;4!\;2!} = 37800\,.$$

Die Form dieses Ausdrucks ist so gewählt, daß sie leicht auf den allgemeinen Fall angewendet werden kann. Der Zähler enthält die Fakultät oder Faktorielle der Gesamtzahl N der betrachteten Moleküle, der Nenner das Produkt der Fakultäten der Molekülzahlen N_1, N_2, N_3, . . ., welche in jedem einzelnen Elementargebiet liegen, und welche als gegebene große Zahlen zu betrachten sind. Daher erhalten wir für die gesuchte Wahrscheinlichkeit der gegebenen Raumverteilung:

(170) $$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots}\,.$$

Da die N große Zahlen sind, so läßt sich für die Fakultäten derselben die STIRLINGsche Formel anwenden, welche für eine große Zahl n abgekürzt lautet:[1]

(171) $$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

Daraus folgt mit Rücksicht auf (165):

(172) $$W = \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1}\left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2}\left(\frac{N}{N_3}\right)^{N_3}\ldots$$

§ 124. Genau dieselbe Methode wie bei der soeben betrachteten Raumverteilung läßt sich zur Definition des makroskopischen Zustandes und der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit benutzen in dem allgemeinen Falle, wo es sich nicht nur um die Koordinaten, sondern auch um die Geschwindigkeiten, die elektrischen Momente usw. der Moleküle handelt. Jeder thermodynamische Zustand eines Systems von N Molekülen, im makroskopischen Sinne, ist definiert durch die Angabe der Anzahl der Moleküle $N_1, N_2, N_3, \ldots$, welche in den Elementargebieten 1, 2, 3, . . . des „Zustandsraumes" enthalten sind.

[1] Vgl. z. B. CZUBER, Wahrscheinlichkeitsrechnung (Leipzig, B. G. Teubner), p. 22, 1903. — H. POINCARÉ, Calcul des Probabilités (Paris, Gauthier-Villars), p. 85, 1912.

Nur ist dieser Zustandsraum nicht der gewöhnliche dreidimensionale Raum, sondern er ist ein idealer Raum von so viel Dimensionen, als unabhängige Variable für jedes Molekül vorhanden sind. Im übrigen ist die Definition und die Berechnung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W ganz die nämliche wie oben, und die Entropie des Zustandes ergibt sich danach aus (164), wenn man noch (166) berücksichtigt, als:

$$S = -kN\sum w_n \log w_n, \tag{173}$$

wobei die Summe $\sum$ über alle Elementargebiete zu erstrecken ist. Wie man sieht, ist die Entropie in jedem Falle eine positive Größe.

§ 125. Die wichtigste Frage für uns ist die nach dem Werte der Entropie S und der Verteilungszahlen w_n für diejenige Verteilung der Moleküle, welche dem Maximum von S entspricht, also für den wahrscheinlichsten Zustand. Nun haben wir für irgend eine unendlich kleine Variation[1] des Zustandes aus (167):

$$\sum \delta w_n = 0, \tag{174}$$

und aus (173) für das Maximum der Entropie:

$$\delta S = 0 = \sum \log w_n \, \delta w_n + \sum \delta w_n. \tag{175}$$

Wenn also weiter keine besondere Bedingung zu erfüllen ist, so ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen:

$$\log w_n = \text{const.} \tag{176}$$

als Bedingung des Maximums der Entropie. Im wahrscheinlichsten Zustand ist also die Verteilung eine gleichmäßige, wie von vornherein zu erwarten.

§ 126. Etwas anders gestaltet sich die Rechnung, wenn den in Betracht kommenden Zuständen von vornherein gewisse Bedingungen vorgeschrieben sind, wie in der Thermodynamik, wo, beim Fehlen äußerer Einwirkungen, nur solche Zustände miteinander vergleichbar sind, welche gleiche Energie besitzen. Selbstverständlich haben wir die Energie E eines Zustandes, ebenso wie die Entropie S, als eine durch die Molekül- und Verteilungszahlen bestimmte Größe zu betrachten. Schreiben wir daher:

[1] Strenggenommen sind die Variationen der Verteilungszahlen w_n endlich, da die Molekülzahlen N_n sich mindestens um 1 ändern. Da aber die Gesamtzahl der Moleküle N sehr groß ist, so können dennoch jene Variationen als unendlich klein behandelt werden.

$$E = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \ldots .$$

(177) $$= N(w_1 \varepsilon_1 + w_2 \varepsilon_2 + w_3 \varepsilon_3 + \ldots) = N \varepsilon,$$

so sind die Größen $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots$, die Mittelwerte der Energie eines Moleküls in den verschiedenen Elementargebieten des Zustandsraumes, gegebene Funktionen der Ordnungszahlen 1, 2, 3, ... Wir wollen die Bezeichnungen so gewählt denken, daß

(178) $$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \ldots .$$

§ 127. Wenn die Gesamtenergie E des Molekülsystems vorgeschrieben ist, so folgt aus (177) für eine Variation des Zustandes die Bedingungsgleichung:

179) $$\delta E = 0 = \sum \varepsilon_n \delta w_n,$$

welche zusammen mit (174) und (175) für das thermodynamische Gleichgewicht liefert:

(180) $$\log w_n + \beta \varepsilon_n = \text{const.}$$

oder:

(181) $$w_n = \alpha \cdot e^{-\beta \varepsilon_n},$$

wo die Konstanten α und β nach (167) und (177) bestimmt sind durch die Gleichungen:

(182) $$\sum \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \varepsilon \sum e^{-\beta \varepsilon_n}$$

und

(183) $$\alpha \sum e^{-\beta \varepsilon_n} = 1 .$$

Für die Entropie des Systems ergibt sich dann aus (173), mit Rücksicht auf (181), (167), (183) und (177):

$$S = - k N \cdot \sum w_n (\log \alpha - \beta \varepsilon_n)$$

oder:

(184) $$S = k N \log \sum e^{-\beta \varepsilon_n} + k \beta E .$$

Die Temperatur T des Molekülsystems endlich ist bestimmt durch:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{dS}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dE}$$

$$= - \frac{kN}{\sum e^{-\beta \varepsilon_n}} \cdot \sum \varepsilon_n \cdot e^{-\beta \varepsilon_n} \cdot \frac{d\beta}{dE} + k \left(\frac{d\beta}{dE} E + \beta \right),$$

also nach (182):

$$\frac{1}{T} = k \beta, \qquad \text{oder:}$$

(185) $$\beta = \frac{1}{kT} .$$

Wenn statt der Energie E die Temperatur T des Molekülsystems gegeben ist, so hat man nach (167) und (181)

$$w_n = \frac{N_n}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}, \tag{186}$$

ferner nach (177):

$$E = N\varepsilon = \frac{\sum \varepsilon_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}, \tag{187}$$

und nach (184):

$$S = \frac{E}{T} + kN \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{188}$$

Beide Größen E und S lassen sich bequem zurückführen auf die freie Energie

$$E - TS = F = -kNT \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \tag{189}$$

oder auch auf die charakteristische thermodynamische Funktion:

$$S - \frac{E}{T} = \Psi = Nk \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = -\frac{F}{T}. \tag{190}$$

Denn es ist,[1] wie auch leicht hinterher zu verifizieren:

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T}, \tag{191}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \Psi + T\frac{\partial \Psi}{\partial T}. \tag{192}$$

Durch diese Beziehungen erscheint das ganze thermodynamische Verhalten des Molekülsystems zurückgeführt auf die Berechnung der einen Summe $\sum$ in (189) und (190), welche daher oft auch als „Zustandssumme" bezeichnet wird.

§ 128. Als letzter und schwierigster Teil des ganzen Problems bleibt jetzt noch übrig die sachgemäße Abgrenzung der Elementargebiete im Zustandsraum, die als a priori gleichwahrscheinlich (§ 123) der Berechnung der Entropie zugrunde zu legen sind. Wenn ein Molekül f Freiheitsgrade besitzt, so hat der Zustandsraum des Moleküls $2f$ Dimensionen, da die Werte der f Koordinaten und der f entsprechenden Geschwindigkeiten

[1] Vgl. z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, § 152a.

als unabhängige Variable den Zustand bestimmen. In diesem $2f$-dimensionalen Zustandsraum bilden die Elementargebiete gewisse Abschnitte oder Zellen, und da nach unserer Annahme einer jeden Zelle von vornherein die nämliche Wahrscheinlichkeit dafür zukommt, daß bei einer vorgenommenen Verteilung der Moleküle im Zustandsraum ein Molekül gerade ihr zuerteilt wird, so liegt es nahe, alle Zellen als gleich groß anzunehmen. Mit dieser Festsetzung, die wir von jetzt ab machen wollen, ist aber noch verhältnismäßig wenig gewonnen; denn die Größenverhältnisse der verschiedenen Zellen des Zustandsraumes hängen in hohem Grade von der Wahl der Koordinaten ab, sie sind z. B. andere für geradlinige wie für Polarkoordinaten, und außerdem, was noch bedenklicher ist, würde im allgemeinen bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit mittels der Größen der Zellen auch die Zeit eine wesentliche Rolle spielen. Das geht aus folgender Betrachtung hervor.

Eine der wichtigsten Grundlagen der ganzen Wahrscheinlichkeitstheorie ist der Satz, daß zwei Zustände eines Systems, die sich gegenseitig notwendig bedingen, gleichwahrscheinlich sind; denn das Eintreten des einen Zustandes hat dann das des andern zur sicheren Voraussetzung oder Folge. Nun ist bekanntlich durch irgend einen Zustand eines Moleküls, d. h. durch seine Koordinaten und Geschwindigkeiten, beim Fehlen äußerer Einwirkungen, die ganze Reihe der folgenden und auch der vorhergehenden Zustände durch die Gesetze der Dynamik eindeutig bestimmt, oder, anders gesprochen: ein jeder Punkt des $2f$-dimensionalen Zustandsraumes beschreibt im Laufe der Zeit in diesem Raum eine ganz bestimmte Kurve, welche alle diejenigen Zustände angibt, die das Molekül früher oder später annimmt. Betrachtet man also zu irgend einer Zeit t alle Punkte irgend eines Teilgebietes ΔG im Zustandsraum, so bewegen sich dieselben und mit ihnen das ganze Gebiet im Laufe der Zeit in bestimmter Weise, wobei das Gebiet im allgemeinen nicht nur seine Lage und seine Form, sondern auch seine Größe ändern wird. Da aber nach dem obigen Satz die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül in diesem Gebiet liegt, die nämliche geblieben sein muß, so kann die Wahrscheinlichkeit unmöglich durch die Größe des Gebietes gegeben werden. Nur wenn bei dem dynamischen Vorgang die Größe ΔG ungeändert

bliebe, wäre sie geeignet, als ein Maß der Wahrscheinlichkeit verwendet zu werden.

§ 129. Hier eröffnet nun ein von LIOUVILLE aufgestellter Satz einen Ausweg aus der Verlegenheit. Benutzt man nämlich zur Bestimmung eines Punktes im $2f$-dimensionalen Zustandsraum außer den f Koordinaten des Moleküls, die wir mit φ_1, φ_2, ... bezeichnen wollen, nicht die f Geschwindigkeiten $\dot{\varphi}_1$, $\dot{\varphi}_2$, ..., sondern die f entsprechenden Bewegungsgrößen oder Impulskoordinaten $p_1, p_2, \ldots$[1], und betrachtet diese $2f$ Variabeln als die geradlinigen rechtwinkligen Koordinaten eines Zustandspunktes, so läßt sich auf Grund der HAMILTONschen kanonischen Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\varphi}_1 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}, \ldots \qquad \dot{p}_1 = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_1}, \ldots \tag{193}$$

beweisen, daß ein zu irgendeiner Zeit herausgegriffenes Gebiet ΔG des Zustandsraumes seine Größe im Verlauf der Zeit nicht ändert. Ein Wertensystem der φ und p heißt nach J. W. GIBBS[2] auch eine „Phase“, und der entsprechende Zustandsraum der Phasenraum eines Moleküls. Ein jeder Phasenpunkt beschreibt im Laufe der Zeit eine durch (193) bestimmte Kurve, die „Phasenbahn“.

Wir führen den Beweis des LIOUVILLEschen Satzes durch die Betrachtung eines Gebietes von der Form eines unendlich kleinen $2f$-dimensionalen Parallelepipeds, dessen Kanten ursprünglich den Koordinatenachsen parallel sind. Die Größe dieses Phasengebiets zur Zeit t ist dann:

$$\Delta G = \Delta \varphi_1 \cdot \Delta \varphi_2 \cdot \ldots \Delta p_1 \cdot \Delta p_2 \ldots$$

Nach Ablauf einer unendlich kleinen Zeit dt, während welcher sich die Koordinaten eines Phasenpunktes um:

$$d\varphi_1 = \dot{\varphi}_1\, dt,\ d\varphi_2 = \dot{\varphi}_2\, dt, \ldots \qquad dp_1 = \dot{p}_1\, dt,\ dp_2 = \dot{p}_2\, dt, \ldots$$

geändert haben, bilden alle zu dem Gebiet gehörigen Phasenpunkte wieder nahezu ein rechtwinkliges Parallelepiped von der Größe:

$$\Delta G' = \Delta(\varphi_1 + \dot{\varphi}_1\, dt) \cdot \Delta(\varphi_2 + \dot{\varphi}_2\, dt) \ldots$$
$$\Delta(p_1 + \dot{p}_1\, dt) \cdot \Delta(p_2 + \dot{p}_2\, dt) \ldots$$

bis auf Glieder von verschwindend kleiner Größenordnung.

---

[1] Vgl. z. B. M. PLANCK, Einführung in die allgemeine Mechanik, § 128.

[2] J. W. GIBBS, Elementary Principles in Statistical Mechanics, 1902.

Bedenkt man nun, daß in dem vorstehenden Ausdruck

$$\Delta \dot{\varphi}_1 = \frac{\partial \dot{\varphi}_1}{\partial \varphi_1} \Delta \varphi_1, \ldots \qquad \Delta \dot{p}_1 = \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} \cdot \Delta p_1, \ldots$$

wo bei der Differentiation alle übrigen Koordinaten konstant zu halten sind, so ergibt sich die Größenänderung des Phasengebiets, bis auf verschwindend kleine Größen:

(194) $$\Delta G' - \Delta G = \Delta G \cdot \left(\frac{\partial \dot{\varphi}_1}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial \dot{\varphi}_2}{\partial \varphi_2} + \ldots + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \ldots \right) \cdot dt,$$

welcher Betrag nach (193) verschwindet.

Ein beliebiges, aus dem Phasenraum herausgegriffenes Teilgebiet:

(195) $$\Delta G = \iiint d\varphi_1 \, d\varphi_2 \ldots dp_1 \, dp_2 \ldots$$

ändert also seine Größe nicht, wenn alle Punkte des Gebiets sich nach Maßgabe der dynamischen Gleichungen (193) auf ihren Phasenbahnen bewegen. Die Phasenpunkte verhalten sich also in dieser Hinsicht wie die materiellen Punkte einer strömenden inkompressibeln Flüssigkeit.

§ 130. Aber noch mehr: die Größe (195) ist nicht nur unabhängig von der Zeit, sondern sie ist auch unabhängig von der Wahl der Koordinaten $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ des Moleküls. Dies erkennt man am einfachsten durch die folgende Überlegung. Führen wir statt der bisher benutzten Koordinaten $\varphi_1, \ldots \varphi_f$ irgendwelche andere Koordinaten $x_1, \ldots x_f$ ein, wobei die f Koordinaten x bestimmte Funktionen der f Koordinaten φ sind, so handelt es sich um die Vergleichung der Größe (195), die wir uns der Deutlichkeit halber mit ΔG_φ bezeichnet denken wollen, mit der Größe:

(196) $$\Delta G_x = \iiint dx_1 \cdot dx_2 \ldots d\xi_1 \cdot d\xi_2 \ldots,$$

wo die ξ die zu den x gehörigen Impulskoordinaten sind, und die Grenzen der Integrale in (195) und (196) sich entsprechen. Wir wählen das Gebiet ΔG_φ und infolgedessen auch ΔG_x sehr klein. Lassen wir eine verhältnismäßig lange Zeit verstreichen, etwa von t bis t', so wird sich das Gebiet ΔG_φ ziemlich weit von seiner ursprünglichen Lage, nach einem anderen Teil des Phasenraumes hin, entfernt haben, und ebenso auch das Gebiet ΔG_x von der seinigen. Dabei ist nach dem Liouvilleschen Satz:

$$\Delta G_\varphi = \Delta G_\varphi' \quad \text{und} \quad \Delta G_x = \Delta G_x'.$$

Nun wollen wir eine dritte Art von Koordinaten: $z_1, \ldots z_f$, einführen, ebenfalls bestimmte Funktionen der f Koordinaten φ. Aber diese f Koordinaten z wollen wir so wählen, daß sie in dem ursprünglichen Teil des Phasenraumes mit den Koordinaten φ übereinstimmen, bis auf unmerkliche Abweichungen, in dem entfernteren Teil des Phasenraumes aber mit den Koordinaten x. Einer solchen Wahl steht nichts entgegen, da für den funktionalen Zusammenhang der Koordinaten gar keine besonderen Vorschriften bestehen. Da die Impulskoordinaten durch die Lagenkoordinaten vollkommen bestimmt sind, so gilt dann das Nämliche auch für die zu den z gehörigen Impulskoordinaten ζ. Dann haben wir:

$$\Delta G_z = \Delta G_\varphi \quad \text{und} \quad \Delta G_z' = \Delta G_x'.$$

Nach dem LIOUVILLEschen Satz ist aber:

$$\Delta G_z = \Delta G_z',$$

folglich mit Rücksicht auf die vorhergehenden Beziehungen:

$$\Delta G_x = \Delta G_\varphi, \tag{197}$$

wie zu beweisen war.

§ 131. Der aus dem Vorigen gewonnenen Erkenntnis, das die Größe (195) eines Zustandsgebiets im kanonischen Phasenraum weder von der Zeit noch von der Wahl der Koordinaten abhängt, entnehmen wir als wichtigstes Resultat, daß diese Größe eine natürliche, von gewisser Willkür freie Bedeutung besitzt und daß sie daher geeignet ist, als Maß für die Vergleichung der verschiedenen Elementargebiete benutzt zu werden. Da nach unserer in § 128 getroffenen Festsetzung alle Elementargebiete gleich groß sind, so besitzt das Integral (195) für jedes Elementargebiet einen ganz bestimmten Wert, den wir mit H bezeichnen wollen. Also:

$$H = \iiint d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 \ldots dp_1 \cdot dp_2 \ldots \tag{198}$$

Für die natürliche Bedeutung der Konstanten H spricht auch der Umstand, daß ihr Zahlenwert gar nicht von den Einheiten für die Koordinaten φ abhängt, sondern nur von denen für Energie und Zeit. Denn da das Produkt einer Koordinate mit ihrer Impulskoordinate die Dimension Energie mal Zeit besitzt, so ist H von der Dimension:

$$(\text{Energie} \times \text{Zeit})^f. \tag{199}$$

Freilich ist mit der Aufstellung der Gleichung (198) noch lange nicht die Feststellung der Elementargebiete vollzogen; denn hierbei spielt nicht nur die Größe, sondern auch die Lage und die Form derselben eine wesentliche Rolle. Darüber können wir an dieser Stelle, für beliebig viele Freiheitsgrade f, noch keine allgemeine Entscheidung treffen. Einfach wird die Sachlage nur für einen einzigen Freiheitsgrad, auf den wir uns daher später meistens beschränken werden.

Denken wir uns jetzt die Grenzen des Integrals (198) durch irgendwelche Vorschriften festgelegt, so handelt es sich noch um die für die Berechnung der Zustandssumme (§ 127) notwendige mittlere Energie ε_n der in dem Elementargebiet gelegenen Moleküle, die natürlich nach (177) nur von den Eigenschaften des Elementargebiets und nicht etwa von den Verteilungszahlen N_n und w_n abhängt. Dies ist nun der Punkt, in welchem die verschiedenen Theorien: die klassische Theorie und die verschiedenen Fassungen der Quantentheorie, auseinandergehen. Nach der klassischen Theorie ist die Ausdehnung eines Elementargebiets, also die Konstante H, so klein, daß man ohne merklichen Fehler den Mittelwert ε_n ersetzen kann durch den Wert von ε in irgend einem Punkte des betreffenden Elementargebiets. Nach der Quantentheorie dagegen ist die Konstante H endlich und meßbar. In der ersten Fassung der Quantentheorie besitzen sämtliche in einem bestimmten Elementargebiet befindlichen Moleküle die nämliche Energie, die einem bestimmten Punkt im Innern oder an der Grenze des Elementargebiets entspricht. Dann fällt der Mittelwert ε_n zusammen mit dem Wert von ε für diesen einen ausgezeichneten Punkt. Nach der zweiten Fassung der Quantentheorie erfüllen die in einem Elementargebiet befindlichen Moleküle das betreffende Gebiet im Gibbsschen Phasenraum mit gleichmäßiger Dichte, die aber von Elementargebiet zu Elementargebiet wechselt. Dann ist also, bei Integration über das Elementargebiet n:

$$(200) \qquad \varepsilon_n = \frac{1}{H}\iiint \varepsilon \cdot d\varphi_1\, d\varphi_2 \ldots dp_1\, dp_2 \ldots$$

Durch die Werte der ε_n sind in jeder Theorie die charakteristischen thermodynamischen Funktionen (189) und (190) vollkommen bestimmt und damit das Problem gelöst.

Zweites Kapitel. Ideales einatomiges Gas.

§ 132. Als erste Anwendung der gewonnenen Sätze behandeln wir den Fall eines einatomigen Gases im idealen Zustand, indem wir die Zustandsgleichung und andere thermische Eigenschaften bestimmen. Als Definition des idealen Zustandes dient uns außer der Voraussetzung, daß keine potentielle Energie der Atome in Betracht kommt, die Bedingung, daß der ganze für den Zustand eines Atoms in Betracht kommende Phasenraum, also das Integral (195), erstreckt über das ganze Volumen des Gases und über alle Werte der Geschwindigkeitskomponenten, welche der Größenordnung der mittleren Atomenergie entsprechen, groß ist gegen die Ausdehnung H eines Elementargebiets. Über die physikalische Bedeutung dieser Definition vgl. unten § 134.

Bei der gemachten Annahme kann man jedes Elementargebiet als unendlich klein behandeln, seine Form spielt dann gar keine Rolle mehr, die mittlere Energie ε_n fällt zusammen mit der Energie ε in irgend einem Punkt des betreffenden Elementargebiets, und die Zustandssumme in (190) geht über in ein Zustandsintegral, oder, mit Rücksicht auf (198), da das dortige sechsfache Integral in ein sechsfaches Differential zusammenschrumpft:

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int \frac{d\varphi_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3\, dp_1\, dp_2\, dp_3}{H} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{201}$$

zu integrieren über den ganzen Phasenraum eines Atoms, also über das ganze Volumen des Gases und über alle Werte der Geschwindigkeiten, von $-\infty$ bis $+\infty$. Nennen wir N die Anzahl, m die Masse der (gleichartigen) Atome, V das Volumen des Gases, und wählen zur Bestimmung der Lage eines Atoms die geradlinigen rechtwinkligen Koordinaten x, y, z, so sind die Impulskoordinaten $m\dot{x}, m\dot{y}, m\dot{z}$, die Energie eines Atoms:

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \varepsilon_0\,, \tag{201 a}$$

wo ε_0 die unveränderliche innere Energie eines ruhenden Atoms bezeichnet, und das Zustandsintegral (201) ergibt sich zu:

$$\sum = \frac{V}{H} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} (2\pi m k T)^{3/2}. \tag{202}$$

Daraus nach (189) die freie Energie:

(203) $$F = -kNT \log\left\{\frac{V}{H}(2\pi m k T)^{3/2}\right\} + N\varepsilon_0 .$$

§ 133. Durch den Ausdruck der freien Energie, als Funktion von T und V, ist das ganze thermodynamische Verhalten des Gases bestimmt.

Zunächst hat man für den Druck:[1]

(204) $$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kNT}{V},$$

welche Gleichung die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro enthält, das letztere deshalb, weil der Druck nur von der Anzahl N, nicht von der Beschaffenheit der Moleküle abhängt. Schreibt man sie in der gewöhnlichen Form:

(205) $$p = \frac{RnT}{V},$$

wo n die Anzahl der Grammoleküle oder der Mole des Gases, bezogen auf $O_2 = 32$ g, und R die absolute Gaskonstante bezeichnet:

(206) $$R = 8{,}315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad}},$$

so ergibt sich durch Vergleichung:

(207) $$\frac{k}{R} = \frac{n}{N}.$$

Das Verhältnis der Konstanten k zur absoluten Gaskonstanten ist also gleich dem Verhältnis der Molzahl zur Molekülzahl, oder, was dasselbe ist, der Molekülmasse zur Molmasse. Mithin ist k nichts anderes als die absolute Gaskonstante, wenn man sie nicht auf Mole, sondern auf Moleküle bezieht.

Weiter ergibt sich aus (191) für die Energie des Gases:

(208) $$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = N \cdot \left(\frac{3}{2}kT + \varepsilon_0\right).$$

Da nun andererseits die Energie eines idealen Gases in mechanischem Maße:

(209) $$E = Anc_v T + E_0,$$

wo c_v die Wärmekapazität eines Mol bei konstantem Volumen in Kalorien, A das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet:

(210) $$A = 4{,}184 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cal}},$$

[1] z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Gleichung (79a).

so folgt:

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{k N}{A n}, \tag{211}$$

und mit Berücksichtigung von (207):

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{8{,}315}{4{,}184} = 2{,}981 \text{ cal} \tag{212}$$

als Molwärme bei konstantem Volumen irgend eines einatomigen Gases.

Für die Molwärme bei konstantem Druck c_p folgt aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$c_p - c_v = \frac{R}{A},$$

also mit Rücksicht auf (212):

$$c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{A}, \qquad \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}, \tag{213}$$

wie für einatomige Gase bekannt.

Die lebendige Kraft L aller Gasmoleküle ergibt sich aus (209) und (211) zu:

$$L = E - E_0 = \frac{3}{2} N k T. \tag{214}$$

Was endlich die Verteilung der Atome auf die einzelnen Elementargebiete betrifft, so ist diese durch die Werte der Verteilungszahlen w in (186) geregelt, aus denen mit Rücksicht auf (201a) hervorgeht, daß die räumliche Verteilung eine gleichmäßige, die Geschwindigkeitsverteilung aber die bekannte MAXWELLsche ist.

§ 134. Alle im vorstehenden abgeleiteten Sätze gelten, wie am Eingang des Kapitels hervorgehoben wurde, nur unter der Voraussetzung, daß der ganze Phasenraum eines Atoms groß ist gegen H, oder, wie man am bequemsten aus (203) erkennt, daß:

$$V \cdot (m k T)^{3/2} >> H. \tag{215}$$

Vom Standpunkt der klassischen Dynamik, wie ihn L. BOLTZMANN durchführte, ist diese Voraussetzung stets erfüllbar, enthält also gar keine physikalische Beschränkung; denn die Konstante H spielt dort nur eine künstliche Rolle, sie dient lediglich

zur Erleichterung der Gedankenoperationen, und es genügt, sie hinreichend klein anzunehmen. Dafür bleibt natürlich in dem Ausdrucke der freien Energie F ein additives, mit T multipliziertes Glied, und dementsprechend nach (192) in dem Ausdrucke der Entropie S eine additive Konstante physikalisch belanglos, wie das schon in § 120 hervorgehoben wurde.

In der Quantentheorie hat jedoch die Größenbeziehung (215) eine reale physikalische Bedeutung. Ist sie nicht erfüllt, so tritt eine Abweichung von den idealen Gasgesetzen: die zuerst von W. Nernst untersuchte sogenannte „Entartung" des Gases ein. Aber auch im idealen, nichtentarteten Zustand des Gases ist die Größe H charakteristisch für das thermodynamische und chemische Verhalten des Gases. Wir werden darauf im letzten Abschnitt des Buches zurückkommen und den Zahlenwert von H bestimmen. Vgl. Gleichung (440).

Drittes Kapitel.
Methode zur Bestimmung der Energieverteilung im Normalspektrum. Oszillatoren. Rotatoren. Einstrahlung. Ausstrahlung.

§ 135. Wir sind jetzt so weit vorbereitet, um die wichtigste noch übrige Aufgabe: die Bestimmung der Energieverteilung im Normalspektrum, in Angriff zu nehmen. Zu ihrer Lösung gibt es keinen anderen rationellen Weg als die Benutzung des im § 51 abgeleiteten Satzes, daß eine Strahlung immer dann die normale Energieverteilung besitzt, wenn sie mit irgend einem materiellen Körper in stationärem Energieaustausch steht. Ohne die Einführung der Wechselwirkungen zwischen der strahlenden Energie und der Körperwärme läßt sich das Problem überhaupt nicht lösen. In der Tat handelt es sich dabei im Grunde um die Bestimmung der Temperatur, welche eine Strahlung von gegebener Schwingungszahl und Energie besitzt (§ 93), und die Temperatur ist definiert durch das Gasthermometer, also durch Körperwärme. Beim Fehlen aller Materie läßt sich die normale Energieverteilung in einer Hohlraumstrahlung durch kein physikalisches Kennzeichen von irgend einer anderen Energieverteilung unterscheiden.

Durch den vorstehenden Satz erscheint unser Problem zurückgeführt auf zwei voneinander ganz verschiedene Auf-

gaben: erstens die Untersuchung des thermischen Gleichgewichtszustandes irgend eines bestimmten materiellen Körpers, zweitens die Untersuchung der Gesetze seiner Wechselwirkungen mit strahlender Energie. Das gegenwärtige Kapitel ist der Behandlung beider Aufgaben nur insoweit gewidmet, als sie sich ohne spezielleres Eingehen auf eine der einander gegenüberstehenden Theorien verfolgen lassen. Wir nehmen also zunächst in einem nach außen gehörig abgeschlossenen Raume irgend einen materiellen Körper von bestimmter Temperatur an. In der Auswahl seiner Eigenschaften sind wir prinzipiell durch nichts beschränkt, ja, es kommt nicht einmal darauf an, ob er in der Natur wirklich irgendwo realisiert ist, sondern nur darauf, ob seine Eigenschaften mit den Naturgesetzen verträglich sind. Diesen Vorteil nutzen wir aus und wählen uns zur Betrachtung ein materielles System mit möglichst einfachen und übersichtlichen Eigenschaften.

§ 136. Zuerst wollen wir ein System von N gleichartigen Oszillatoren behandeln, welche, unabhängig voneinander, geradlinig um bestimmte Gleichgewichtslagen schwingen. In jedem Oszillator bewege sich die punktförmige Masse m unter dem Einfluß einer gegebenen, ihrer Entfernung aus der Gleichgewichtslage proportionalen Kraft. Auf die näheren Einzelheiten des Gebildes brauchen wir nicht einzugehen. Dann ist das Gesetz der Bewegung ausgedrückt durch die Differentialgleichung für die Elongation ξ:

$$\ddot{\xi} + 4\pi^2 \nu^2 \xi = 0, \tag{216}$$

wo ν konstant ist, oder durch deren Integral:

$$\xi = \alpha \cos(2\pi \nu t + \vartheta) \tag{217}$$

mit den Integrationskonstanten α (positiv), der Amplitude, und ϑ, der Phasenkonstante. Die Energie eines Oszillators ist:

$$\varepsilon = \frac{m}{2}\dot{\xi}^2 + 2\pi^2 m \nu^2 \xi^2, \tag{218}$$

oder nach (217):

$$\varepsilon = 2\pi^2 m \nu^2 \alpha^2. \tag{219}$$

§ 137. Da unser Oszillator einen einzigen Freiheitsgrad besitzt, so ist der Gibbssche Phasenraum eine Ebene, mit den rechtwinkligen Koordinaten ξ und

$$p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\xi}} = m\dot{\xi}; \tag{220}$$

die Phasenbahnen werden dargestellt durch die Gleichungen:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu^2 \xi^2 = \text{const.} \tag{221}$$

Es sind ähnliche und ähnlich liegende Ellipsen mit den Koordinatenachsen als Achsen, und mit den Halbachsenlängen:

$$a = \sqrt{2m\varepsilon} \quad \text{und} \quad b = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2\pi^2 m \nu^2}}, \tag{222}$$

welche von den Phasenpunkten im Sinne einer Drehung der positiven p-Achse nach der positiven ξ-Achse hin durchlaufen werden.

Was nun die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit betrifft, so ist ihre Größe festgelegt durch die Gleichung (198), welche hier, für einen einzigen Freiheitsgrad, lautet:

$$h = \iint d\xi \cdot dp. \tag{223}$$

Die Konstante h besitzt nach (199) die Dimension des Produktes einer Energie und einer Zeit, also einer Wirkungsgröße; wir können sie daher als „elementares Wirkungsquantum" oder kürzer als „Wirkungselement" bezeichnen.

Aber auch die Form der Elementargebiete ist durch die bisherigen Ergebnisse vollkommen bestimmt. Denn nach dem in § 128 benutzten allgemeinen Satze der Wahrscheinlichkeitstheorie sind zwei Punkte, welche der nämlichen Phasenbahn angehören, stets gleich wahrscheinlich. Daher verläuft eine Phasenbahn ihrer ganzen Länge nach entweder innerhalb oder an der Grenze eines Elementargebiets, und die Elementargebiete bilden konzentrische elliptische Ringe, alle von dem nämlichen Flächeninhalt h. Da jeder Grenzlinie zweier benachbarter Ringe ein bestimmter Wert von ε entspricht, so bezeichnen wir die Grenzen der Elementargebiete mit $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_n \ldots$, und die Elementargebiete selber, wie früher, mit $1, 2, \ldots, n, \ldots$ so daß das Elementargebiet n von ε_{n-1} bis ε_n reicht. Die Berechnung von ε_n gestaltet sich am einfachsten, wenn wir bedenken, daß der Flächeninhalt der von der Phasenbahn ε begrenzten Vollellipse nach (222) sich ergibt zu:

$$ab\pi = \frac{\varepsilon}{\nu}.$$

Daher ist der Flächeninhalt des Elementargebiets n, als Differenz der Flächen der Vollellipsen ε_n und ε_{n-1}:

$$\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{\nu} = h,$$

und daraus:

$$\varepsilon_n = n h \nu + \varepsilon_0, \tag{223a}$$

oder, wenn wir die Annahme $\varepsilon_0 = 0$ einführen:

$$\varepsilon_n = n h \nu. \tag{223b}$$

Zu demselben Schluß gelangt man natürlich, wenn man bedenkt, daß der Flächeninhalt aller n Elementargebiete von 1 bis n nach (223) beträgt:

$$n h = \iint d\xi\, dp = \int p\, d\xi, \tag{224}$$

wo die Integration über das ganze von der Ellipse $\varepsilon = \varepsilon_n$ begrenzte Stück der Phasenebene zu erstrecken ist.

Die hier eingeführten Energiewerte ε_n der Grenzellipsen unterscheiden sich begrifflich von den in den Formeln des § 127 ebenfalls mit ε_n bezeichneten mittleren Energien der von den Grenzellipsen eingeschlossenen Elementargebiete. Indessen wird für unsere späteren Untersuchungen dieser Unterschied unerheblich sein. Denn in der klassischen Theorie sind die Elementargebiete unendlich klein, und in der ersten Fassung der Quantentheorie bilden die Werte ε_n zugleich die einzig möglichen Werte der Energien in den verschiedenen Elementargebieten, fallen also mit den mittleren Energien genau zusammen (vgl. § 131).

Aus den Werten ε_n folgen eindeutig nach (186) die Verteilungszahlen w_n der Oszillatoren auf die verschiedenen Elementargebiete beim thermodynamischen Gleichgewicht, sowie nach (189) die freie Energie F des ganzen Systems.

§ 138. Als einen zweiten Fall behandeln wir ein System von N gleichartigen starren Molekülen, welche sich, unabhängig voneinander, um feste Achsen drehen. Ein solcher Rotator besitzt ebenfalls einen einzigen Freiheitsgrad. Seine Lage ist bestimmt durch den Winkel φ (zwischen 0 und 2π), den eine in ihm festliegende, durch die Drehungsachse gehende Ebene mit einer im Raume festliegenden durch sie gelegten Ebene bildet. Die Energie der Bewegung ist:

$$\varepsilon = \frac{J}{2}\dot{\varphi}^2, \tag{225}$$

wenn J das Trägheitsmoment bezeichnet, und die Bewegungsgleichung lautet:

(226) $$\dot{\varphi} = \omega = \text{const.}$$

Da die Drehungsachsen der verschiedenen Rotatoren ganz verschiedene Richtungen im Raume haben können, so kann man eine jede Achse in dem Sinne gerichtet denken, daß die Drehung um sie im positiven Sinne erfolgt, also daß stets $\omega > 0$.

Die zu φ gehörige Impulskoordinate lautet:

(227) $$p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\varphi}} = J \cdot \dot{\varphi} = J \cdot \omega .$$

Daraus:

(228) $$\varepsilon = \frac{p^2}{2J}.$$

Der GIBBSsche Phasenraum ist wieder eine Ebene, und die Phasenbahnen $p = \text{const} > 0$ sind parallele Gerade, welche den von den Geraden $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ begrenzten Streifen der in bezug auf p positiven unendlichen Halbebene erfüllen. Sie werden von den Phasenpunkten mit konstanter positiver, der Entfernung von der φ-Achse proportionaler Geschwindigkeit durchlaufen; an der Grenze $\varphi = 2\pi$ angelangt, springt jeder Phasenpunkt zurück an die Grenze $\varphi = 0$, um seinen Lauf von neuem zu beginnen. Denn die beiden Grenzpunkte sind physikalisch vollkommen identisch.

Für die Größe eines Elementargebiets der Wahrscheinlichkeit haben wir wieder, wie in (223):

(229) $$h = \iint d\varphi \cdot dp .$$

Da ferner die Elementargebiete von Phasenbahnen begrenzt werden, so bestehen sie aus kongruenten Rechtecken vom Flächeninhalt h, der Breite 2π und der Höhe $\frac{h}{2\pi}$.

Der Flächeninhalt aller n Elementargebiete von 1 bis n beträgt nach (224):

(229a) $$nh = \int p\, d\varphi ,$$

zu erstrecken über das von den Geraden $\varphi = 0$, $\varphi = 2\pi$, $p = 0$, $p = p_n$ begrenzte Rechteck. Daraus folgt:

(230) $$p_n = \frac{nh}{2\pi},$$

und dementsprechend nach (228):

(231) $$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J}.$$

Für die Beziehungen der Grenzenergien ε_n zu den mittleren Energien der Elementargebiete gilt das am Schluß des vorigen Paragraphen Gesagte. Sind die mittleren Energien der jeweils benutzten Theorie entsprechend bestimmt worden, so folgen eindeutig aus (186) die Verteilungszahlen w_n der Rotatoren auf die verschiedenen Elementargebiete beim thermodynamischen Gleichgewicht, sowie aus (189) die freie Energie F der Molekülmenge.

§ 139. Wenn die erste Aufgabe: die Bestimmung des thermischen Gleichgewichtszustandes der N Moleküle, gelöst ist, so bleibt als zweite Aufgabe übrig, eine Strahlung aufzufinden, welche sich mit diesen Molekülen in stationärem Energieaustausch befindet. Damit nun überhaupt Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Strahlung stattfinden, nehmen wir vor allem die Moleküle elektrisch geladen an, d. h. wir denken uns den beweglichen Teil eines Oszillators oder Rotators mit einer punktförmigen an ihm fest haftenden elektrischen Ladung e versehen. Die zur Neutralisation erforderliche Ladung $-e$ denken wir uns an dem ruhenden Teil des Moleküls haften, beim Oszillator in der Gleichgewichtslage, beim Rotator auf der Drehungsachse. Dann bilden die Moleküle elektrische Dipole, deren Moment bei den Oszillatoren proportional der Elongation, bei den Rotatoren konstant ist, aber mit veränderlicher Richtung. Die Einführung der elektrischen Ladung ändert an den Gesetzen des thermischen Gleichgewichts nichts, da eine unveränderliche, allen Molekülen gemeinsame besondere Eigenschaft auf die Wahrscheinlichkeitsrechnungen keinen Einfluß haben kann.

Wegen der bewegten Ladungen werden in der Tat Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem umgebenden elektromagnetischen Feld auftreten, und zwar wird einerseits das Feld gewisse Wirkungen auf die Moleküle ausüben, anderseits werden die Moleküle gewisse Wirkungen auf das Feld ausüben. Die ersteren Wirkungen fassen wir unter dem Namen „Einstrahlung", die letzteren unter dem Namen „Ausstrahlung" zusammen. Die Vorgänge der Einstrahlung und der Ausstrahlung bedingen den Energieaustausch zwischen der Wärmestrahlung und den Molekülen, und es ist leicht einzusehen, daß, wenn die Gesetze der Ein- und Ausstrahlung bekannt sind, eine bestimmte als gegeben angenommene, dauernd auf die Moleküle einwirkende Strahlung schließlich einen im statistischen Sinne stationären Zustand der-

selben hervorrufen wird, der charakterisiert wird durch die Verteilungszahlen w_n der Moleküle auf die einzelnen Elementargebiete. Falls nun diese Verteilungszahlen sich identisch erweisen mit den oben aus thermodynamischen Sätzen berechneten, so besitzt die angenommene Strahlung die normale Energieverteilung, sonst nicht.

Um diesen Gedankengang durchzuführen, bedarf es selbstverständlich der Einführung bestimmter Voraussetzungen bezüglich der Gesetze der Ein- und Ausstrahlung, und ebenso versteht es sich, daß diese Gesetze für die verschiedenen Theorien verschieden lauten werden. Daher müssen wir bei der weiteren Behandlung des Problems die einzelnen Theorien gesondert betrachten. Der Vortritt gebührt naturgemäß der klassischen Theorie, schon deshalb, weil ihre Gesetze der Ein- und Ausstrahlung von vornherein bekannt sind. In der Tat liefert diese Theorie eine ganz bestimmte Energieverteilung im Normalspektrum, unabhängig von der Natur des eingeführten materiellen Systems, woraus zugleich die Brauchbarkeit der angewandten Methode zu erkennen sein wird.



Vierter Abschnitt.

Energieverteilung im Normalspektrum.

Erstes Kapitel. Klassische Theorie.

§ 140. Die klassische Theorie läßt sich im Zusammenhang mit den vorliegenden Fragen einfach dadurch charakterisieren, daß nach ihr das Wirkungsquantum h unmeßbar klein ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, daß die Entropie eine additive unmeßbar große positive Konstante enthält, so daß nicht der absolute Wert der Entropie, sondern nur die Differenz zweier Entropien physikalische Bedeutung besitzt. Durch diese Festsetzung wird die Berechnung der Eigenschaften des thermischen Gleichgewichts außerordentlich vereinfacht. Denn da nun alle Elementargebiete unendlich klein sind, kann man die mittlere Energie ε_n der in dem Elementargebiet n befindlichen Moleküle identifizieren mit dem Werte ε_n an einer Grenze des Elementargebietes, und erhält so für ein System von Molekülen mit einem Freiheitsgrad aus (186) die Verteilungszahl im Gleichgewichtszustand:

$$w_n = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \cdot \Delta n}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \cdot \Delta n}. \qquad (232)$$

Der Faktor $\Delta n = 1$ im Zähler und Nenner bedeutet die Differenz der Werte zweier aufeinanderfolgender Ordnungszahlen. Die Summation ist von $n = 0$ bis $n = \infty$ zu erstrecken.

Wir wollen uns zuerst mit den geradlinigen Oszillatoren (§ 136) beschäftigen. Für diese ist ε_n durch (223b) gegeben.

Wenn wir als laufende Variable in der Summe $\sum$ anstatt der Ordnungszahl n die Energie ε_n einführen, so ist zu schreiben:

(233) $$d\varepsilon_n = h\nu \cdot \Delta n, \qquad \Delta n = \frac{d\varepsilon_n}{h\nu},$$

wobei die Differenz zweier aufeinanderfolgender Energien, als unendlich klein, mit dem Differentialzeichen d statt mit dem Differenzzeichen Δ versehen ist. Dann ergibt sich aus (232), mit Ausführung der Integration und Weglassung des Index n:

(234) $$w = \frac{d\varepsilon}{kT} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

als derjenige Bruchteil aller Oszillatoren, dessen Energie im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt.

Auf demselben Wege folgt für die charakteristische Funktion aus (190):

(235) $$\Psi = Nk \log T + \text{const},$$

für die Entropie aus (192):

(236) $$S = Nk \log T + \text{const},$$

für die Energie aus (191):

(237) $$E = N\varepsilon = NkT.$$

Bemerkenswert ist, daß die mittlere Energie eines Oszillators unabhängig ist von der Schwingungszahl ν, und daß ihr Betrag nach (214) $\frac{2}{3}$ desjenigen der mittleren kinetischen Energie eines Gasatoms bei der nämlichen Temperatur ausmacht. Darin spricht sich das Gesetz der „Gleichverteilung der Energie" aus, wonach auf jede Variable, welche quadratisch in den Ausdruck der Energie eines Moleküls eingeht, beim thermischen Gleichgewicht der Energiebetrag $\frac{kT}{2}$ trifft. Bei den Gasatomen gibt es drei solche Variable: die Geschwindigkeitskomponenten, bei den geradlinigen Oszillatoren zwei: die Elongation und die Geschwindigkeit.

Die Molekularwärme der Oszillatoren bei konstantem Volumen ist nach (237):

(238) $$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = k,$$

also die Molwärme in Kalorien, nach (212):

(239) $$c_v = \frac{R}{A} = 1{,}987$$

und ihr dreifacher Betrag, für räumlich schwingende Oszillatoren, 5,96 cal., entsprechend dem Dulong-Petitschen Gesetz für feste Körper. Von der Abnahme der spezischen Wärme mit der Temperatur gibt diese Theorie keine Rechenschaft. Jedoch wäre es an dieser Stelle verfrüht, darin eine Schwierigkeit für die klassische Theorie zu erblicken, da doch ein fester Körper nicht ohne weiteres einem System geradliniger frei und unabhängig voneinander schwingender Oszillatoren zu gleichen braucht.

§ 141. Nunmehr handelt es sich darum, eine Strahlung ausfindig zu machen, aus deren Wechselwirkung mit demselben System von Oszillatoren sich genau der soeben berechnete stationäre Zustand ergibt. Wir betrachten daher jetzt die Oszillatoren als elektrische Dipole (§ 139) und stellen zunächst die Gesetze der Ein- und Ausstrahlung auf.

Dabei wollen wir gleich von vornherein eine beschränkende Annahme einführen, durch welche die folgenden Gedankengänge wesentlich vereinfacht werden, ohne daß dadurch ihre Tragweite leidet. Wir wollen nämlich die Wechselwirkungen eines Oszillators und des ihn umgebenden elektromagnetischen Feldes als so schwach voraussetzen, daß die Energie des Oszillators sich während der Dauer einer einzigen Schwingung nur äußerst wenig ändert. Die hierfür notwendigen Bedingungen werden wir natürlich zahlenmäßig formulieren, um festzustellen, ob sie in der Natur erfüllbar sind. Die dadurch ermöglichte Vereinfachung, von der wir in der Folge stets Gebrauch machen werden, besteht darin, daß wir die Vorgänge während einer Zeit τ betrachten können, welche einerseits viele Schwingungen der Oszillatoren umfaßt, andrerseits aber doch so klein ist, daß sich währenddem die Energien der Oszillatoren nur sehr wenig geändert haben. Für diese kurze Zeit werden wir auch die Wirkungen der Einstrahlung und diejenigen der Ausstrahlung gesondert voneinander betrachten dürfen. Wir beginnen mit der Einstrahlung.

Auf irgendeinen beliebig herausgegriffenen Oszillator wirke die aus der Umgebung auf ihn treffende Strahlung mit der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}_x$ in (149). Dann folgen seine Schwingungen nach (216) und § 139 der Differentialgleichung:

$$m\ddot{\xi} + 4\pi^2\nu^2 m\xi = e\mathfrak{E}_x. \tag{240}$$

Damit $\mathfrak{E}_x$ eine reine Zeitfunktion ist und nicht vom Ort abhängt,

ist es notwendig vorauszusetzen, daß die Schwingungsamplituden α klein sind gegen die Wellenlänge der entsprechenden Schwingungszahl. Denn sonst würden die auf den Oszillator treffenden Wellen an verschiedenen Punkten desselben verschiedene Phasen besitzen. Es muß also sein:

$$\alpha << \frac{c}{\nu},$$

oder mit Rücksicht auf (219):

(241) $$\varepsilon << m c^2.$$

Um eine Vorstellung von der physikalischen Bedeutung dieser Ungleichung zu bekommen, ersetzen wir ε nach (237) durch kT und finden dann:

(242) $$T << \frac{m}{k} c^2 \quad \text{oder} \quad << \frac{M}{R} c^2,$$

wo M das Molgewicht des schwingenden Massenpunktes, R die absolute Gaskonstante bedeutet. Der große Betrag von c^2 bürgt dafür, daß diese Ungleichung für alle in Betracht kommenden Temperaturen erfüllt ist, selbst wenn man für M die Masse eines Elektrons annimmt.

Wir schreiben $\mathfrak{E}_x$ wie früher in (149) als Fourier sche Reihe:

(243) $$\mathfrak{E}_x = \sum A_n \cos \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + B_n \sin \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}}.$$

Für jeden der Oszillatoren gilt eine besondere Fourier sche Reihe mit der nämlichen Grundperiode $\mathfrak{T}$. Da wir stationäre Strahlung voraussetzen und die Oszillatoren unabhängig voneinander schwingen, so wechseln die Koeffizienten A_n und B_n in gänzlich unregelmäßiger Weise von Oszillator zu Oszillator. Die Partialschwingung mit der Ordnungszahl n besitzt die Schwingungszahl ν und die Frequenz ω:

(244) $$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}},$$

während die Frequenz der Eigenschwingung des Oszillators jetzt zum Unterschied von ω mit $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ bezeichnet werden möge.

Nun besitze unser speziell ins Auge gefaßte Oszillator zur Zeit $t = 0$ die Energie ε_0 und die Phase ϑ_0. Dann sind nach (217), (218) und (219) die Anfangswerte von ξ und $\dot{\xi}$:

(245) $$\xi_0 = \frac{1}{\omega_0}\sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}} \cos\vartheta_0 \quad \text{und} \quad \dot{\xi}_0 = -\sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}} \sin\vartheta_0,$$

und die ganze Bewegung ergibt sich eindeutig durch Integration von (240), mit Berücksichtigung der Anfangsbedingungen, als die folgende:

$$\left.\begin{aligned}\xi = \sum\left[a_n(\cos\omega t - \cos\omega_0 t) + b_n\left(\sin\omega t - \frac{\omega}{\omega_0}\sin\omega_0 t\right)\right] \\ + \frac{1}{\omega_0}\sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}}\cdot\cos(\omega_0 t + \vartheta_0),\end{aligned}\right\} \quad (246)$$

wenn

$$a_n = \frac{e A_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \qquad b_n = \frac{e B_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (247)$$

Die Koeffizienten a_n und b_n erreichen ihre größten Werte, wenn ω nahe gleich ω_0. Der Fall $\omega = \omega_0$ ist unwesentlich; wir können ihn von vornherein ausschließen durch die Annahme, daß $\nu_0 \mathfrak{T}$ keine ganze Zahl ist.

§ 142. Berechnen wir nun die Änderung, welche die Energie ε des Oszillators durch die Einstrahlung in dem Zeitraum von $t = 0$ bis $t = \tau$ erleidet, wobei τ so groß gewählt sein soll, daß in der Zeit τ viele Schwingungen erfolgen, d. h.

$$\omega_0 \tau >> 1, \quad (248)$$

aber doch andrerseits so klein, daß die Amplitude und die Phasenkonstante der Schwingung sich in der Zeit τ nur wenig ändert, d. h. daß in der Gleichung (246) das erste Glied rechts klein bleibt gegen das zweite. Die physikalische Voraussetzung, welche der Möglichkeit einer solchen Festsetzung zugrunde liegt, werden wir weiter unten (§ 144) quantitativ formulieren.

Die gesuchte Energieänderung, die wir mit η bezeichnen wollen, wird nach (240) gegeben durch das Integral:

$$\varepsilon_\tau - \varepsilon_0 = \eta = e\int_0^\tau \mathfrak{E}_x \dot{\xi}\, dt, \quad (249)$$

dessen Wert sich ergibt aus dem bekannten Ausdruck (243) von $\mathfrak{E}_x$ und aus dem zeitlichen Differentialquotienten von (246):

$$\left.\begin{aligned}\dot{\xi} = \sum[a_n(-\omega\sin\omega t + \omega_0\sin\omega_0 t) + b_n(\omega\cos\omega t - \omega\cos\omega_0 t)] \\ - \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}}\sin(\omega_0 t + \vartheta_0).\end{aligned}\right\} \quad (250)$$

Die Ausführung der Multiplikation von $\mathfrak{E}_x$ mit $\dot{\xi}$ und die Einsetzung der Werte von a_n und b_n aus (247) ergibt eine große Anzahl Glieder, welche teils die Quadrate A_n^2 oder B_n^2, teils

die Produkte zweier verschiedenen Koeffizienten A_n und B_n, teils die ersten Potenzen dieser Koeffizienten als Faktor enthalten, und dementsprechend führt die weitere Rechnung im allgemeinen auf einen sehr komplizierten Ausdruck. Wir werden aber, wie sich später zeigen wird, das Resultat nicht für einen einzelnen Oszillator nötig haben, sondern nur den Mittelwert für alle diejenigen Oszillatoren, welche zur Zeit $t = 0$ den nämlichen Anfangszustand (245) besitzen. Demnach fragen wir hier nur nach dem mittleren Wert $\bar{\eta}$ der Energieänderung (249) für alle diese Oszillatoren. Dann fallen bei der Mittelwertbildung alle diejenigen Glieder fort, welche mit den ersten Potenzen von A_n und B_n oder mit den Produkten je zweier verschiedener dieser Konstanten behaftet sind, da ihre Vorzeichen in den verschiedenen Fourierschen Reihen jedenfalls gleichmäßig nach beiden Seiten schwanken, und es bleibt übrig:

$$(251) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{\eta} = \frac{e^2}{m}\int_0^\tau dt \sum \Bigg[& \frac{\overline{A_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos\omega t\,(-\omega\sin\omega t + \omega_0 \sin\omega_0 t) \\ & + \frac{\overline{B_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin\omega t\,(\omega\cos\omega t - \omega\cos\omega_0 t)\Bigg], \end{aligned} \right.$$

wobei die Mittelwerte $\overline{A_n^2}$ und $\overline{B_n^2}$ für jede einzelne Ordnungszahl n über alle den betrachteten Oszillatoren entsprechenden Fourierschen Reihen zu erstrecken sind.

Führt man die Integration nach t Glied für Glied aus, so ergibt sich nach Einsetzen der Grenzen τ und 0:

$$\begin{aligned} \bar{\eta} = \frac{e^2}{m} \sum \frac{\overline{A_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} & \left[-\frac{\sin^2\omega\tau}{2} + \omega_0 \left(\frac{\sin^2 \frac{\omega_0 + \omega}{2}\tau}{\omega_0 + \omega} + \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2}\tau}{\omega_0 - \omega} \right) \right] \\ + \frac{e^2}{m} \sum \frac{\overline{B_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} & \left[\frac{\sin^2\omega\tau}{2} - \omega \left(\frac{\sin^2 \frac{\omega_0 + \omega}{2}\tau}{\omega_0 + \omega} - \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2}\tau}{\omega_0 - \omega} \right) \right]. \end{aligned}$$

Bei der Summation über ω ist zu bedenken, daß für ω nahe gleich ω_0 die Größen in den eckigen Klammern verschwinden, und daß daher die Summenglieder trotz des verschwindend kleinen Nenners $\omega_0^2 - \omega^2$ endliche Werte behalten. Um dies auch formal zum direkten Ausdruck zu bringen, sind jene Größen durch Abspaltung eines Gliedes mit $\omega_0 - \omega$ im Zähler

so umzuformen, daß in allen Gliedern die Differenz $\omega_0 - \omega$ explizite vorkommt.[1] Dies ergibt:

$$\bar{\eta} = \frac{e^2}{m} \sum \frac{\overline{A_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[\frac{\omega_0 - \omega}{2(\omega_0 + \omega)} \sin^2 \omega \tau \right.$$
$$+ \frac{\omega_0}{\omega_0 + \omega} \sin \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \cdot \sin \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau + \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \Bigg]$$
$$+ \frac{e^2}{m} \sum \frac{\overline{B_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[\frac{\omega_0 - \omega}{2(\omega_0 + \omega)} \sin^2 \omega \tau \right.$$
$$- \frac{\omega}{\omega_0 + \omega} \sin \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \cdot \sin \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau + \frac{\omega}{\omega_0 - \omega} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \Bigg].$$

Jetzt kann die Summation über die Ordnungszahlen n, von $n = 1$ bis $n = \infty$, vorgenommen werden. Da die Grundperiode $\mathfrak{T}$ der Fourierschen Reihen ungeheuer groß ist, so entspricht der Differenz zweier aufeinanderfolgender Ordnungszahlen: $\Delta n = 1$ eine sehr kleine Differenz der entsprechenden Frequenzen: $d\omega$, nämlich nach (244):

$$\Delta n = 1 = \mathfrak{T} \cdot d\nu = \frac{\mathfrak{T} \cdot d\omega}{2\pi}, \tag{252}$$

und die Summe über n verwandelt sich in ein Integral über ω.

Die aus den A_n gebildete Summenreihe enthält drei Glieder, deren Größenordnungen wir zunächst vergleichen wollen. Solange es sich nur um die Größenordnungen handelt, können wir von der Veränderlichkeit der $\overline{A_n^2}$ absehen und haben nur die drei Integrale zu vergleichen:

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\sin^2 \omega \tau}{2(\omega_0 + \omega)^2} = J_1,$$

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)^2 (\omega_0 - \omega)} \sin \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \cdot \sin \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau = J_2$$

und

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau = J_3.$$

Die Berechnung dieser Integrale vereinfacht sich dadurch erheblich, daß nach (248) $\omega_0 \tau$ und folglich auch $\omega \tau$, wenigstens für alle in Betracht kommenden Werte von ω, große Zahlen

[1] Man setze $\sin^2 \frac{\omega_0 + \omega}{2} \tau = \left(\sin^2 \frac{\omega_0 + \omega}{2} \tau - \sin^2 \omega \tau \right) + \sin^2 \omega \tau$.

sind. Daher kann man in dem Integral J_1 den Ausdruck $\sin^2 \omega \tau$ durch seinen Mittelwert $1/2$ ersetzen und erhält:

$$J_1 = \frac{1}{4\,\omega_0}.$$

Für das zweite Integral J_2 erhält man wegen des letzten Faktors, wie leicht ersichtlich:

$$J_2 = 0.$$

Zur Berechnung des dritten Integrals J_3 endlich wollen wir in der Wertenreihe der Frequenzen ω zu beiden Seiten von ω_0 ein Intervall abgrenzen, welches von $\omega_1 < \omega_0$ bis $\omega_2 > \omega_0$ reicht, so daß:

(253) $$\frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0} \quad \text{und} \quad \frac{\omega_2 - \omega_0}{\omega_0} \text{ kleine Zahlen}$$

und zugleich

(254) $$(\omega_0 - \omega_1)\,\tau \quad \text{und} \quad (\omega_2 - \omega_0)\,\tau \text{ große Zahlen}$$

sind. Dies ist deshalb möglich, weil $\omega_0 \tau$ groß ist. Zerlegt man nun das Integral J_3 in drei Teile, nach dem Schema:

$$J_3 = \int_0^\infty = \int_0^{\omega_1} + \int_{\omega_1}^{\omega_2} + \int_{\omega_2}^\infty,$$

so erkennt man, daß in dem ersten und in dem dritten Teilintegral wegen der Bedingung (254) der Ausdruck $\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau$ durch seinen Mittelwert $1/2$ ersetzt werden kann, wodurch die beiden Teilintegrale übergehen in:

(255) $$\int_0^{\omega_1} \frac{\omega_0\, d\omega}{2\,(\omega_0 + \omega)\,(\omega_0 - \omega)^2} \quad \text{und} \quad \int_{\omega_2}^\infty \frac{\omega_0\, d\omega}{2\,(\omega_0 + \omega)\,(\omega_0 - \omega)^2}.$$

Dieselben sind jedenfalls kleiner als die Integrale:

$$\int_0^{\omega_1} \frac{d\omega}{2(\omega_0 - \omega)^2} \quad \text{und} \quad \int_{\omega_2}^\infty \frac{d\omega}{2(\omega_0 - \omega)^2},$$

welche bzw. die Werte besitzen:

(256) $$\frac{1}{2}\,\frac{\omega_1}{\omega_0\,(\omega_0 - \omega_1)} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2\,(\omega_2 - \omega_0)}.$$

Es bleibt noch das mittlere Teilintegral von J_3 zu betrachten:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)\,(\omega_0 - \omega)^2} \cdot \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2}\,\tau.$$

Wegen der Bedingung (253) kann man hierfür schreiben:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \cdot \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau}{2(\omega_0 - \omega)^2},$$

und mit Einführung der Integrationsvariablen x:

$$x = \frac{\omega - \omega_0}{2} \tau$$

unter Berücksichtigung der Bedingung (254) für die Grenzen des Integrals:

$$\frac{\tau}{4} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x \cdot dx}{x^2} = \frac{\tau}{4} \cdot \pi .$$

Dieser Ausdruck ist von höherer Größenordnung sowohl gegenüber den Ausdrücken (256), als auch a fortiori gegenüber den beiden Teilintegralen (255) und den beiden obigen Integralen J_1 und J_2. Da somit für unsere Berechnung nur solche Frequenzen ω merklich in Betracht kommen, die in dem Intervall zwischen ω_1 und ω_2 liegen, so können wir wegen (253) in dem Ausdruck von $\bar{\eta}$ die Koeffizienten $\overline{A_n^2}$ und $\overline{B_n^2}$ ersetzen durch ihre Mittelwerte A_0^2 und B_0^2 in der Nähe von ω_0, und erhalten schließlich unter Berücksichtigung von (252):

$$\bar{\eta} = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\tau}{8} (A_0^2 + B_0^2) \cdot \mathfrak{T}. \tag{257}$$

Definieren wir nun die „Intensität der einen Oszillator erregenden Schwingung" $\mathfrak{J}_\nu$ wie in (158) durch die spektrale Zerlegung des zeitlichen Mittelwerts des Quadrats der erregenden Feldstärke $\mathfrak{E}_x$:

$$\overline{\mathfrak{E}_x^2} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_\nu \, d\nu, \tag{258}$$

so ergibt sich nach (243) und (252):

$$\overline{\mathfrak{E}_x^2} = \frac{1}{2} \sum (\overline{A_n^2} + \overline{B_n^2}) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (\overline{A_n^2} + \overline{B_n^2}) \cdot \mathfrak{T} \, d\nu,$$

und durch Vergleichung mit (258):

$$\mathfrak{J}_\nu = \frac{1}{2} (\overline{A_n^2} + \overline{B_n^2}) \cdot \mathfrak{T}. \tag{259}$$

Folglich erhalten wir nach (257), wenn wir nun den Index 0 bei der Eigenschwingung der Oszillatoren wieder fortlassen, andrerseits aber bei η einen auf die Einstrahlung hinweisenden Index e hinzufügen:

(260) $$\bar{\eta}_e = \frac{1}{4}\,\frac{e^2}{m}\cdot\mathfrak{J}_\nu\cdot\tau$$

als die in der Zeit τ durch die Einstrahlung bewirkte mittlere Energieänderung aller derjenigen Oszillatoren, welche zu Beginn dieser Zeit sich in dem nämlichen Zustand befanden. Wie man sieht, ist dieser Betrag, die absorbierte Energie, unabhängig von dem Anfangszustand der Oszillatoren; man kann also die letzte Einschränkung in dem vorigen Satze fortlassen. Daß die absorbierte Energie der spektralen Schwingungsintensität und der Zeit proportional ist, läßt sich leicht verstehen.

§ 143. Wenn nun nach dem gewonnenen Resultat die mittlere aus der auffallenden Strahlung absorbierte Energie $\bar{\eta}_e$ für alle verschiedenen Anfangszustände der Oszillatoren die nämliche positive Größe ist, so sind doch die Einzelwerte η_e außerordentlich verschieden voneinander. Ja wir werden sehen, daß sogar die Größenordnung von $|\eta_e|$ eine höhere ist als die von $\bar{\eta}_e$. Das rührt daher, daß die durch die Einstrahlung bewirkten Energieänderungen η_e der einzelnen Oszillatoren bald positiv, bald negativ sind, je nach dem Phasenunterschied, der zwischen der Oszillatorschwingung und der auffallenden Strahlung besteht, und daß sich bei der Mittelwertbildung die positiven und negativen η_e fast vollständig gegenseitig kompensieren. Daher bewirkt die Einstrahlung außer der Absorption auch starke Schwankungen der Oszillatorenergien, und diese Schwankungen spielen selbstverständlich unter den Vorgängen, welche für die Herstellung des stationären Zustandes des Oszillatorensystems in Betracht kommen, eine wichtige Rolle.

Ein Maß für die Größe der Energieschwankungen können wir gewinnen, wenn wir den Mittelwert nicht von η_e, sondern von η_e^2 bilden; denn dann heben sich die entgegengesetzt gerichteten Schwankungen nicht gegenseitig auf. Wir gehen also wieder von der Gleichung (249) aus, erheben dieselbe ins Quadrat und bilden dann erst den Mittelwert über alle Oszillatoren mit dem nämlichen Anfangszustand (ε_0, ϑ_0). Dann fällt, zum Unterschied gegen früher, das auf den Anfangszustand bezügliche

Glied von $\dot{\xi}$ in (250) nicht fort, und da dieses Glied, wie wir sahen, groß ist gegen alle übrigen, so bleibt es bei der Mittelwertsbildung sogar allein übrig und wir erhalten:

$$\overline{\eta_e^2} = \overline{e^2 \left\{ \int_0^\tau \mathfrak{E}_x \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}} \cdot \sin(\omega_0 t + \vartheta_0)\, dt \right\}^2}$$

oder nach (243):

$$\overline{\eta_e^2} = \frac{2e^2\varepsilon_0}{m} \cdot \overline{\left\{ \int_0^\tau \sum (A_n \cos\omega t + B_n \sin\omega t) \cdot \sin(\omega_0 t + \vartheta_0) \cdot dt \right\}^2} .$$

Die Ausführung der Integration nach t von 0 bis τ, hierauf die Quadrierung und schließlich die Summation über alle Ordnungszahlen n, bzw. Integration über alle Frequenzen ω, ergibt auf ganz dem nämlichen Wege, der im vorigen Paragraphen eingeschlagen wurde, aber etwas einfacher:

$$\overline{\eta_e^2} = \frac{e^2}{2m} \mathfrak{J}_\nu \cdot \varepsilon \cdot \tau \tag{261}$$

für das mittlere Quadrat der in der Zeit τ durch die Einstrahlung bewirkten Energieänderung aller derjenigen Oszillatoren, welche zu Beginn dieser Zeit die Energie ε besaßen. Das Schwankungsquadrat ist also außer der spektralen Schwingungsintensität $\mathfrak{J}_\nu$ der auffallenden Strahlung auch der Schwingungsenergie der Oszillatoren proportional.

§ 144. Werfen wir nun noch einen Blick auf die Größenordnungen der verschiedenen gefundenen Ausdrücke. Nach der im § 142 getroffenen Festsetzung ist die in dem Zeitintervall von $t = 0$ bis $t = \tau$ erfolgende Energieänderung eines Oszillators klein gegen die Anfangsenergie, also auch $\overline{\eta_e^2} << \varepsilon^2$, oder nach (261):

$$\tau << \frac{m}{e^2} \cdot \frac{\varepsilon}{\mathfrak{J}_\nu} . \tag{262}$$

Hält man diese Ungleichung zusammen mit (248), so folgt a fortiori:

$$\mathfrak{J}_\nu << \frac{m\nu}{e^2} \cdot \varepsilon . \tag{263}$$

Vergleichen wir jetzt den Mittelwert $\bar{\eta}_e$, die absorbierte Energie, mit dem absoluten Betrag eines Einzelwerts: $|\eta_e|$. Nach (260) und (261) ist

$$\frac{(\bar{\eta}_e)^2}{\overline{\eta_e^2}} = \frac{1}{8} \frac{e^2}{m} \frac{\mathfrak{J}_\nu \tau}{\varepsilon} ,$$

daher nach (262):

$$(\bar{\eta}_e)^2 << \overline{\eta_e^2} . \tag{264}$$

Durch diese Ungleichung werden die Bemerkungen am Anfang des vorigen Paragraphen bestätigt.

§ 145. Nach der Einstrahlung betrachten wir die Wirkungen der Ausstrahlung, welche insofern viel einfacher sind, als sie stets im nämlichen Sinne, nämlich dem einer Verminderung der Schwingungsenergie, erfolgen. Da nach der Festsetzung im § 141 die Energie eines Oszillators sich während einer einzigen Schwingung nur sehr wenig ändern soll, so sind die Schwingungen, bei Abwesenheit äußerer Kräfte, als schwach gedämpft anzunehmen, und die während einer Schwingung ausgestrahlte oder emittierte Energie ergibt sich merklich ebenso groß, als ob die Schwingung genau periodisch wäre. Für den Fall der periodischen Schwingung eines linearen Oszillators hat schon H. Hertz die Ausstrahlung berechnet; er gibt für die in der Zeit einer halben Schwingung emittierte Energie den Ausdruck[1]):

$$\frac{\pi^4 E^2 l^2}{3 \lambda^3},$$

wo λ die halbe Wellenlänge, E die elektrische Ladung, l die Amplitude der Schwingung bedeutet. Dies ergibt in unseren Bezeichnungen für die während einer ganzen Schwingung emittierte Energie, nach (219):

$$\frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2 \nu \varepsilon}{m c^3}, \tag{265}$$

und für die durch Ausstrahlung bewirkte Energieabnahme während einer Zeit τ, die viele Schwingungen umfaßt, aber doch so klein ist, daß die Energie nur wenig abnimmt:

$$\eta_a = \frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2 \nu^2 \varepsilon}{m c^3} \cdot \tau. \tag{266}$$

Die Bedingung der schwachen Dämpfung erfordert nach (265):

$$\frac{e^2 \nu}{m c^3} << 1, \tag{267}$$

eine an die Natur des Oszillators zu stellende Forderung, von deren Bedeutung wir uns eine Vorstellung machen können, wenn wir sie in folgender Form schreiben:

$$\frac{c}{\nu} = \lambda >> \frac{e^2}{m c^2}. \tag{268}$$

[1]) H. Hertz, Wied. Ann. 36, p. 12, 1889.

Setzen wir hier für $\frac{e}{m}$ den für die Gültigkeit der Ungleichung ungünstigsten Wert: die spezifische Ladung des Elektrons $5 \cdot 10^{17}$, für e die Elementarladung $5 \cdot 10^{-10}$, beides im elektrostatischen Maße, für c den Wert $3 \cdot 10^{10}$, so ergibt sich:

$$\lambda >> 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm},$$

eine Bedingung, die für die tatsächlich bei der Wärmestrahlung in Betracht kommenden Wellenlängen stets erfüllt sein wird. Immerhin ist bemerkenswert, daß durch die Ungleichung (267) dem Gültigkeitsbereich dieser Theorie eine prinzipielle Schranke gesetzt ist, und daß die Schwingungsfrequenz der Oszillatoren nicht ins Unbegrenzte vergrößert gedacht werden darf, während andererseits nichts hindert, sie beliebig klein zu nehmen.

§ 146. Einstrahlung und Ausstrahlung zusammen bewirken bei einem Oszillator mit der anfänglichen Energie ε in der Zeit τ die Energieänderung:

$$\eta = \eta_e - \eta_a, \tag{269}$$

und für alle Oszillatoren mit der nämlichen Anfangsenergie ε die mittlere Energieänderung:

$$\bar{\eta} = \bar{\eta}_e - \eta_a. \tag{270}$$

Beim stationären Energieaustausch zwischen Strahlung und Oszillatoren wird die emittierte Energie η_a von derselben Größenordnung sein wie die absorbierte Energie $\bar{\eta}_e$. Daher ist dann nach (264) auch:

$$\bar{\eta}^2 << \overline{\eta^2}, \tag{271}$$

und wir erhalten aus (269) für den Mittelwert von η^2, bis auf verschwindend kleine Größen:

$$\overline{\eta^2} = \overline{\eta_e^2}. \tag{272}$$

Im allgemeinen kann man sich die durch die Wechselwirkungen zwischen den Oszillatoren und dem Strahlungsfeld bedingten Vorgänge dadurch versinnlichen, daß man auf einer von einem festen Punkt O ausgehenden Geraden für jeden Oszillator denjenigen Punkt markiert denkt, dessen Entfernung von O der augenblicklichen Energie ε des Oszillators gleich ist.

Dann hat jeder Oszillator in jedem Augenblicke seinen bestimmten Platz auf der Geraden, und die Energieänderungen der Oszillatoren bilden sich ab als bestimmte zickzackartige Be-

wegungen der Oszillatorpunkte, etwa nach Art der BROWNschen Molekularbewegung, doch mit dem Unterschied, daß sich die Oszillatorpunkte absolut unabhängig voneinander bewegen und daß sich an irgendeiner Stelle beliebig viele überdecken können. Da die Gesamtzahl N der Oszillatoren ungeheuer groß ist, so werden die Punkte die Gerade überall dicht erfüllen.

Betrachten wir nun zur Zeit t alle die vielen Oszillatorpunkte, welche an einer bestimmten Stelle ε angesammelt sind. Nach Ablauf der Zeit τ werden wir diese nämlichen Punkte zu beiden Seiten von ε verstreut finden, in Entfernungen, die nach Größe und Vorzeichen durch die Werte von η gegeben sind. Nach dem, was wir über τ angenommen haben, ist auch für die größte dieser Entfernungen: η_1, immer noch:

(273) $$\eta_1 << \varepsilon.$$

Wir wollen denjenigen Bruchteil der Oszillatoren, die eine Verschiebung zwischen η und $\eta + d\eta$ erfahren haben, mit $\varphi_\varepsilon(\eta) \cdot d\eta$ bezeichnen. Der Index ε ist deshalb notwendig, weil die Streuungsfunktion auch von der gewählten Anfangslage ε abhängen wird. Dann ist jedenfalls:

(274) $$\int_{-\eta_1}^{+\eta_1} \varphi_\varepsilon(\eta)\, d\eta = 1 .$$

Im übrigen läßt sich über die Funktion φ zunächst sagen, daß sie innerhalb des schmalen Integrationsbereichs, nebst ihren Differentialquotienten nach η, sehr große Werte, außerhalb desselben den Wert Null besitzt, während wir dagegen ihre Abhängigkeit von ε als eine stetige, reguläre voraussetzen. Ferner ist nach (270):

(275) $$\int_{-\eta_1}^{+\eta_1} \eta\, \varphi_\varepsilon(\eta) \cdot d\eta = \bar{\eta} = \bar{\eta}_e - \eta_a ,$$

und nach (272):

(276) $$\int_{-\eta_1}^{+\eta_1} \eta^2 \varphi_\varepsilon(\eta) \cdot d\eta = \overline{\eta^2} = \overline{\eta_e^2} .$$

Endlich muß aus dem Umstand, daß nach (271) der Mittelwert von η klein ist gegen einen Einzelwert von η, geschlossen werden, daß die (positive) Funktion φ für gerade entgegengesetzte Werte

von η nahezu gleich groß ist, so daß wir statt (276) auch schreiben können:

$$\overline{\eta^2} = 2 \cdot \int_0^{\eta_1} \eta^2 \varphi_\varepsilon(\eta) d\eta. \tag{277}$$

§ 147. Nunmehr fragen wir nach dem Gesetz der stationären Energieverteilung, d. h. nach derjenigen Anordnung der Oszillatorpunkte, welche sich bei dem Energieaustausch mit der gegebenen Strahlung konstant erhält. Von den N Oszillatoren mögen sich dann

$$N \cdot W(\varepsilon) d\varepsilon \tag{278}$$

Oszillatoren innerhalb des durch die Punkte ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ bezeichneten Gebiets befinden. Die endliche Funktion $W(\varepsilon)$ nennen wir die „Verteilungsdichte". Mit der Verteilungszahl w in (234) hängt sie zusammen durch die Beziehung:

$$w = W(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{279}$$

Allgemein ist:

$$\int_0^\infty W(\varepsilon) d\varepsilon = 1. \tag{280}$$

Der stationäre Vorgang läßt sich folgendermaßen kennzeichnen. Wir denken uns außer dem Gebiet $(\varepsilon, d\varepsilon)$ ein zweites nahegelegenes Gebiet $(\varepsilon', d\varepsilon')$, wo $\varepsilon' - \varepsilon > 0$ und von der Größenordnung η, während $d\varepsilon$ und $d\varepsilon'$ unendlich klein seien auch gegen η. Dann ist die Anzahl derjenigen Oszillatorpunkte, welche zur Zeit t in dem ersten, zur Zeit $t + \tau$ aber in dem zweiten Gebiet liegen, beim stationären Vorgang gleich der Anzahl derjenigen Oszillatorpunkte, welche zur Zeit t in dem zweiten, zur Zeit $t + \tau$ aber in dem ersten Gebiet liegen; oder, wie man auch sagen kann: beim stationären Vorgang streuen sich die beiden Gebiete gegenseitig gleichviel Punkte zu. In einer Gleichung ausgedrückt:

$$N \cdot W(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \cdot \varphi_\varepsilon(\varepsilon' - \varepsilon) d\varepsilon' = N \cdot W(\varepsilon') \cdot d\varepsilon' \cdot \varphi_{\varepsilon'}(\varepsilon - \varepsilon') d\varepsilon$$

oder:

$$W(\varepsilon) \cdot \varphi_\varepsilon(\varepsilon' - \varepsilon) = W(\varepsilon') \cdot \varphi_{\varepsilon'}(\varepsilon - \varepsilon'). \tag{281}$$

Diese Bedingung ist notwendig und hinreichend für den statio-

nären Vorgang. Führt man in ihr statt ε' die positive Größe $\varepsilon' - \varepsilon = \eta$ ein, so ergibt sich:

$$W(\varepsilon) \cdot \varphi_\varepsilon(\eta) = W(\varepsilon + \eta) \cdot \varphi_{\varepsilon+\eta}(-\eta)$$

oder, da W_ε und φ_ε nach ε differenzierbar sind und $\eta << \varepsilon$:

$$W(\varepsilon) \cdot \varphi_\varepsilon(\eta) = W(\varepsilon) \cdot \varphi_\varepsilon(-\eta) + \eta \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(W(\varepsilon)\varphi_\varepsilon(-\eta)\right).$$

Hier sind ε und η natürlich als unabhängig voneinander zu betrachten. Daher kann man auch schreiben:

$$W(\varepsilon) \cdot \left(\varphi_\varepsilon(\eta) - \varphi_\varepsilon(-\eta)\right) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(W(\varepsilon) \cdot \eta\, \varphi_\varepsilon(-\eta)\right).$$

Multipliziert man beiderseits mit $\eta\, d\eta$ und integriert von 0 bis η_1, so folgt:

$$W(\varepsilon) \cdot \left(\int_0^{\eta_1} \eta\, \varphi_\varepsilon(\eta)\, d\eta - \int_0^{\eta_1} \eta\, \varphi_\varepsilon(-\eta)\, d\eta\right) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(W(\varepsilon) \cdot \int_0^{\eta_1} \eta^2 \varphi_\varepsilon(-\eta)\, d\eta\right)$$

oder, da

$$\int_0^{\eta_1} \eta\, \varphi_\varepsilon(-\eta)\, d\eta = -\int_{-\eta_1}^{0} \eta\, \varphi_\varepsilon(\eta)\, d\eta,$$

mit Rücksicht auf (277)

(282) $$\bar{\eta} \cdot W(\varepsilon) = \tfrac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(\overline{\eta^2} \cdot W(\varepsilon)\right)$$

und wegen (275) und (276):

(283) $$(\bar{\eta}_e - \eta_a) \cdot W(\varepsilon) = \tfrac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(\overline{\eta_e^2} \cdot W(\varepsilon)\right).$$

Da alle Koeffizienten dieser Differentialgleichung[1] zwischen $W(\varepsilon)$ und ε bekannt sind, so ergibt sich daraus durch Integration die stationäre Verteilungsdichte $W(\varepsilon)$. In der Tat erhält man aus (260), (261) und (266) nach gehöriger Reduktion:

$$-\frac{32\,\pi^2 \nu^2}{3\,c^3}\, W(\varepsilon) = \mathfrak{J}_\nu \cdot \frac{\partial W(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$$

und mit Einführung der Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ nach (160):

(284) $$-\frac{\nu^2}{c^2}\, W(\varepsilon) = \mathfrak{K}_\nu \cdot \frac{\partial W(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}.$$

[1] A. Fokker, Ann. d. Phys. 43, p. 812, 1914. Beweis bei M. Planck, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. p. 324, 1917.

Hieraus durch Integration, mit Berücksichtigung von (280):

$$W(\varepsilon) = \frac{\nu^2}{c^2 \mathfrak{K}_\nu} \cdot e^{-\frac{\nu^2 \varepsilon}{c^2 \mathfrak{K}_\nu}}, \tag{285}$$

und nach (279):

$$w = \frac{\nu^2}{c^2 \mathfrak{K}_\nu} \cdot e^{-\frac{\nu^2 \varepsilon}{c^2 \mathfrak{K}_\nu}} \cdot d\varepsilon. \tag{286}$$

Die Vergleichung mit (234) ergibt, daß die Verteilungszahlen dann und nur dann die von der Thermodynamik geforderten sind, wenn:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot k T. \tag{287}$$

Diese Gleichung stellt also nach dem in § 135 formulierten Satze die aus der klassischen Theorie mit Notwendigkeit folgende Energieverteilung im Normalspektrum vor. Sie genügt, wie ein Vergleich mit (106) lehrt, dem Wienschen Verschiebungsgesetz, insofern die dortige universelle Funktion F in eine lineare übergeht. Zuerst wurde sie von Lord Rayleigh[1] aufgestellt, später von J. H. Jeans[2] auf breiterer Grundlage abgeleitet.

Indes erkennt man auf den ersten Blick, daß das Rayleighsche Strahlungsgesetz unmöglich allgemein Gültigkeit besitzen kann; denn es liefert für die Strahlungsintensität K des gesamten Spektrums nach (12) den Wert ∞. Trotzdem wäre es unangebracht, der Formel (287) jegliche physikalische Bedeutung abzusprechen. Ehe wir aber auf diesen Punkt näher eingehen, wollen wir dasselbe Problem durch die Betrachtung von Rotatoren statt der Oszillatoren lösen und untersuchen, ob dabei vielleicht ein anderes Resultat herauskommt.

§ 148. Wir denken uns also jetzt, anknüpfend an die Überlegungen des § 140, ein System von N Rotatoren, nach Art der im § 138 betrachteten, und behandeln einerseits das thermodynamische, andererseits das elektrodynamische Gleichgewicht nach ganz der nämlichen Methode wie bei den Oszillatoren. Wenn auch die Form der Rechnungen hier stellenweise eine ziemlich abweichende ist, so bleibt doch der Gedankengang im Grunde genau derselbe, so daß in dieser Hinsicht die Darstellung etwas kürzer gehalten werden darf.

---

[1] Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49, p. 539, 1900.

[2] J. H. Jeans, Phil. Mag., Febr. 1909, p. 229. Vgl. auch H. A. Lorentz, Nuovo Cimento, Serie V, Vol. XVI, 1908.

Der Hauptunterschied gegenüber den Oszillatoren ist in dem Umstand begründet, daß zugleich mit der Energie eines Rotators sich auch, im Gegensatz zum Oszillator, die Frequenz oder Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi} = \omega$ ändert, nach Maßgabe von (225). Daher wird es zweckmäßig sein, zur Bestimmung des Zustandes eines Rotators nicht die Energie ε, sondern die Winkelgeschwindigkeit ω zu benutzen. Dann ergibt sich für die dem Elementargebiet n entsprechende Winkelgeschwindigkeit aus (227) und (230):

$$\omega_n = \frac{n\,h}{2\pi J}, \tag{288}$$

ferner:

$$d\,\omega_n = \frac{h}{2\pi J} \cdot \Delta\,n,$$

und aus (232), mit Ausführung der Integration im Nenner und Weglassung des Index n:

$$w = \sqrt{\frac{2J}{\pi k T}} \cdot e^{-\frac{J\omega^2}{2kT}} \cdot d\,\omega \tag{289}$$

als derjenige Bruchteil aller Rotatoren, dessen Winkelgeschwindigkeit im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T zwischen ω und $\omega + d\,\omega$ liegt.

Auf demselben Wege folgt für die charakteristische Funktion aus (190):

$$\Psi = \tfrac{1}{2} Nk \log T + \text{const}, \tag{290}$$

für die Entropie aus (192):

$$S = \tfrac{1}{2} Nk \log T + \text{const}, \tag{291}$$

für die Energie aus (191):

$$E = N\varepsilon = \tfrac{1}{2} NkT, \tag{292}$$

ein weiteres Beispiel für den Satz der Gleichverteilung der Energie (§ 140), da beim Rotator nur eine einzige Variable, die Winkelgeschwindigkeit ω, quadratisch in den Ausdruck der Energie eingeht.

§ 149. Jetzt fragen wir nach dem stationären Zustand der als elektrische Dipole (§ 139) betrachteten Rotatoren unter der Einwirkung eines gegebenen Strahlungsfeldes. Wir nehmen wieder an, daß die Winkelgeschwindigkeit ω eines Rotators sich in der Zeit einer Umdrehung nur sehr wenig ändert und betrachten den Vorgang während einer Zeit τ, die einerseits viele

Umdrehungen des Rotators umfaßt, andererseits aber doch so kurz ist, daß die Änderung von ω als sehr klein angenommen werden darf.

Die Gesetze der Einstrahlung sind enthalten in der Bewegungsgleichung des Rotators:

$$J\frac{d^2\varphi}{dt^2} = J\frac{d\omega}{dt} = E\cdot\mathfrak{E}_\varphi, \tag{293}$$

wo die Konstante E das (elektrostatisch gemessene) elektrische Moment senkrecht zur festen Umdrehungsachse und $\mathfrak{E}_\varphi$ die entsprechende Komponente der elektrischen Feldstärke der auffallenden Strahlung am Orte des beweglichen Poles bedeutet. Nehmen wir die positive Drehungsachse zur positiven z-Achse, so ist:

$$\mathfrak{E}_\varphi = -\mathfrak{E}_x \sin\varphi + \mathfrak{E}_y \cos\varphi. \tag{294}$$

Die Bedingung, daß die linearen Abmessungen des Rotators klein sind gegen die seiner Umdrehungsgeschwindigkeit entsprechende Wellenlänge, führt, bei Benutzung von (225) und (292), wieder zu der Ungleichung (242), wie auch von vornherein unschwer einzusehen ist.

Wenn wir die Winkelgeschwindigkeit des betrachteten Rotators zur Zeit $t = 0$ mit ω_0 bezeichnen, so ergibt sich aus (293) für die in der Zeit τ durch Einstrahlung bewirkte Änderung der Winkelgeschwindigkeit:

$$\omega_\tau - \omega_0 = \zeta_e = \frac{E}{J}\cdot\int_0^\tau \mathfrak{E}_\varphi\, dt. \tag{295}$$

Da die direkte Auswertung des Integrals wegen der Abhängigkeit des in $\mathfrak{E}_\varphi$ enthaltenen Winkels φ von der Zeit t nicht möglich ist, so führen wir zunächst die durch die festgesetzte Größenordnung von τ bedingten Vereinfachungen ein. Es ist nämlich einerseits:

$$\omega_0\tau >> 1, \tag{296}$$

andererseits, wenn wir den Azimutwinkel φ von φ_0 an stetig bis zu großen Werten wachsend annehmen:

$$\varphi_\tau - \varphi_0 - \omega_0\tau << 1. \tag{297}$$

Setzen wir daher für irgendeine zwischen 0 und τ liegende Zeit t:

(298) $$\varphi = \varphi_0 + \omega_0 t + \sigma, \qquad \omega = \omega_0 + \frac{d\sigma}{dt}, \qquad \frac{d\omega}{dt} = \frac{d^2\sigma}{\partial t^2},$$

so ist

(299) $$\sigma << 1, \qquad \frac{d\sigma}{dt} << \omega_0$$

und beide Größen verschwinden für $t = 0$.

Indem wir schließlich noch $\varphi_0 = 0$ annehmen, was nur auf eine passende Wahl der x-Achse hinausläuft, erhalten wir aus (294):

(300) $$\mathfrak{E}_\varphi = -\mathfrak{E}_x \sin\omega_0 t + \mathfrak{E}_y \cos\omega_0 t + \sigma\cdot(-\mathfrak{E}_x\cos\omega_0 t - \mathfrak{E}_y \sin\omega_0 t).$$

Dies mit (298) in (293) eingesetzt, ergibt in erster Annäherung:

(301) $$J\frac{d^2\sigma}{dt^2} = E\cdot(-\mathfrak{E}_x \sin\omega_0 t + \mathfrak{E}_y\cos\omega_0 t)$$

und läßt sich direkt integrieren.

Für die Werte der Feldstärken $\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{E}_y$ benutzen wir, ähnlich wie in (149), die FOURIERschen Reihen:

(302) $$\mathfrak{E}_x = \sum C_n \cos(\omega_n t + \vartheta_n), \qquad \mathfrak{E}_y = \sum D_n \cos(\omega_n t + \eta_n),$$

wobei

(303) $$\omega_n = \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}}.$$

Dann ergibt sich durch die erste Integration, mit Berücksichtigung des Anfangswertes 0:

(304) $$\left\{\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dt} = &-\frac{E}{2J}\cdot\sum\frac{C_n}{\omega_n-\omega_0}\cdot\{\cos[(\omega_n-\omega_0)t+\vartheta_n] - \cos\vartheta_n\} \\ &+\frac{E}{2J}\cdot\sum\frac{D_n}{\omega_n-\omega_0}\cdot\{\sin[(\omega_n-\omega_0)t+\eta_n]-\sin\eta_n\}, \end{aligned}\right.$$

wobei die Glieder mit $\omega_n + \omega_0$ wegen (296) gleich weggelassen sind, entsprechend den in § 142 ausführlich angestellten Überlegungen. Ferner durch die zweite Integration, da $\sigma_0 = 0$:

(305) $$\left\{\begin{aligned} \sigma = &\frac{E}{2J}\sum\frac{C_n}{(\omega_n-\omega_0)^2}\{[1-\cos(\omega_n-\omega_0)t]\sin\vartheta_n \\ &\qquad + [(\omega_n-\omega_0)t - \sin(\omega_n-\omega_0)t]\cos\vartheta_n\} \\ &+\frac{E}{2J}\sum\frac{D_n}{(\omega_n-\omega_0)^2}\{[1-\cos(\omega_n-\omega_0)t]\cos\eta_n \\ &\qquad - [(\omega_n-\omega_0)t-\sin(\omega_n-\omega_0)t]\sin\eta_n\}, \end{aligned}\right.$$

welcher Ausdruck in (300) eingesetzt zu denken ist und dadurch einen hinreichend genauen Wert von $\mathfrak{E}_\varphi$ für die Differentialgleichung (293) liefert.

Zur Berechnung von $\bar{\zeta}_e$ für alle Rotatoren mit der nämlichen Anfangswinkelgeschwindigkeit ω_0 hat man aus (295):

$$\bar{\zeta}_e = \frac{E}{J}\int_0^\tau \overline{\mathfrak{E}}_\varphi \cdot dt,$$

wo in dem Werte von $\overline{\mathfrak{E}}_\varphi$ nach (300) die ersten Glieder rechts verschwinden und nur die mit σ multiplizierten übrig bleiben; also nach (302):

$$\bar{\zeta}_e = -\frac{E}{J}\sum\int_0^\tau \left(\overline{\sigma\, C_n \cos(\omega_n t + \vartheta_n)\cos\omega_0 t} + \overline{\sigma\, D_n \cos(\omega_n t + \eta_n)\sin\omega_0 t}\right) dt$$

$$= -\frac{E}{2J}\sum\int_0^\tau \left(\overline{\sigma\, C_n \cos[(\omega_n - \omega_0)t + \vartheta_n]} - \overline{\sigma\, D_n \sin[(\omega_n - \omega_0)t + \eta_n]}\right) dt,$$

und nach (305), unter Berücksichtigung von:

$$\left.\begin{array}{l} \overline{\sin\vartheta_n\cos\vartheta_n} = 0, \quad \overline{\cos\vartheta_n\sin\eta_n} = 0, \quad \ldots\ldots \\ \overline{\cos^2\vartheta_n} = \overline{\sin^2\vartheta_n} = \overline{\cos^2\eta_n} = \overline{\sin^2\eta_n} = \tfrac{1}{2} \\ \overline{C_n^2} = \overline{D_n^2} \end{array}\right\} \quad (305\,\mathrm{a})$$

$$\bar{\zeta}_e = \frac{E^2}{4J^2}\sum\int_0^\tau \frac{dt}{(\omega_n - \omega_0)^2}\,\overline{C_n^2}\{\sin(\omega_n - \omega_0)t - (\omega_n - \omega_0)t\cos(\omega_n - \omega_0)t\}.$$

Die Integration nach t ergibt:

$$\bar{\zeta}_e = \frac{E^2}{4J^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\overline{C_n^2}}{(\omega_n - \omega_0)^3}\{2 - 2\cos(\omega_n - \omega_0)\tau - (\omega_n - \omega_0)\tau\sin(\omega_n - \omega_0)\tau\}\cdot\Delta n.$$

Hier ist nach (159) zu setzen:

$$\overline{C_n^2} = \frac{2\,\mathfrak{J}_\nu}{\mathfrak{L}}. \quad (306)$$

Wenn wir nun mittels (303):

$$\Delta n = \frac{\mathfrak{L}\, d\omega}{2\pi}$$

die $\sum$ in ein Integral verwandeln, unter Weglassung des Index n bei ω, und bedenken, daß wegen (296) nur solche Glieder in Betracht kommen, für die $\omega - \omega_0$ klein ist gegen ω_0, so können wir in (306) schreiben:

$$\mathfrak{J}_\nu = (\mathfrak{J}_\nu)_0 + (\nu - \nu_0)\left(\frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu}\right)_0$$

$$= (\mathfrak{J}_\nu)_0 + \frac{\omega - \omega_0}{2\pi}\left(\frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu}\right)_0$$

und erhalten, mit Einführung der Integrationsvariabeln:

$$x = (\omega - \omega_0)\tau, \qquad dx = \tau \cdot d\omega$$

$$\bar{\zeta}_e = \frac{E^2 \tau^2}{4\pi J^2}(\mathfrak{J}_\nu)_0 \cdot \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^3}(2 - 2\cos x - x \sin x)$$

$$+ \frac{E^2 \tau}{8\pi^2 J^2}\left(\frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu}\right)_0 \cdot \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2}(2 - 2\cos x - x \sin x).$$

Das erste Integral ist Null, weil der Zähler des Integrandus in bezug auf x gerade ist und für unendlich kleine x wie x^4 verschwindet. Das zweite Integral ist gleich π, wie man mittels partieller Integration findet. Daher ergibt sich, mit Weglassung des Index 0:

(307) $$\bar{\zeta}_e = \frac{E^2 \tau}{8\pi J^2} \cdot \frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu}.$$

Erheblich bequemer berechnet sich der Wert von $\overline{\zeta_e^2}$, da man hierbei mit der ersten Näherung von ζ_e auskommt. Da nämlich ζ_e nach (298) gleich ist dem Werte, welchen $\frac{d\sigma}{dt}$ für $t = \tau$ annimmt, so haben wir nach (304) und (305a)

$$\overline{\zeta_e^2} = \frac{E^2}{J^2} \cdot \sum \frac{\overline{C_n^2}}{(\omega_n - \omega_0)^2} \sin^2 \frac{(\omega_n - \omega_0)\tau}{2}$$

oder, auf demselben Wege wie oben:

$$\overline{\zeta_e^2} = \frac{E^2 \tau}{\pi J^2}(\mathfrak{J}_\nu)_0 \cdot \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2} \sin^2 \frac{x}{2}$$

woraus folgt:

(308) $$\overline{\zeta_e^2} = \frac{E^2 \tau}{2 J^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu.$$

§ 150. Betrachten wir jetzt die Größenordnungen, welche durch die in (296) und (299) gemachten Festsetzungen den be-

trachteten Ausdrücken vorgeschrieben sind. Um die Größenordnung des Winkels σ für die Zeit τ zu finden, bilden wir den Wert von $\overline{\sigma^2}$ für $t = \tau$ und finden ihn aus (305) durch eine den bisherigen ganz entsprechende Rechnung von der Größenordnung:

$$\overline{\sigma^2} \sim \frac{E^2 \tau^3}{J^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu . \tag{309}$$

Also nach (299):

$$\frac{E^2 \tau^3}{J^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu << 1 . \tag{310}$$

das gibt mit (296) kombiniert:

$$\omega^3 << \frac{E^2}{J^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu . \tag{311}$$

Fragen wir nun wieder nach dem Größenverhältnis des Quadrats der mittleren Änderung der Rotationsgeschwindigkeit $\overline{\zeta_e}$ zu dem mittleren Quadrat dieser Änderung, so folgt aus (307) und (308):

$$\frac{\overline{\zeta_e}^2}{\overline{\zeta_e^2}} = \frac{E^2 \tau}{32 \pi^2 J^2} \frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu}\right)^2}{\mathfrak{J}_\nu} .$$

Nimmt man an, was im allgemeinen sicherlich zutreffen wird, daß $\frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu}$ von der Größenordnung $\frac{\mathfrak{J}_\nu}{\nu}$ ist, so wird das Verhältnis von der Größenordnung:

$$\frac{E^2 \tau}{J^2 \omega^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu = \frac{E^2 \tau^3 \mathfrak{J}_\nu}{J^2} \cdot \frac{1}{\omega^2 \tau^2} , \tag{312}$$

also nach (310) und (296) eine kleine Zahl. Wie bei den Oszillatoren (§ 144), so ist auch bei den Rotatoren der Mittelwert der durch die Einstrahlung bewirkten Zustandsänderung klein gegen einen Einzelwert.

§ 151. Es bleibt endlich noch zu berechnen die Verminderung ζ_a, welche die Rotationsgeschwindigkeit ω eines Rotators in der Zeit τ durch die Ausstrahlung erleidet. Da die Rotationsbewegung des starren elektrischen Dipols sich auffassen läßt als die Superposition der Schwingungen zweier zu einander rechtwinkliger linearer Oszillatoren, mit der nämlichen Schwingungszahl, der nämlichen Amplitude und der Phasendifferenz $\frac{\pi}{2}$, so ist die emittierte Energie η_a gleich dem Doppelten der von einem der beiden Oszillatoren emittierten Energie, also nach (266):

$$\eta_a = \frac{16 \pi^2}{3} \cdot \frac{e^2 \nu^2 \varepsilon}{m c^3} \cdot \tau ,$$

wo ε, die Energie der Schwingungen eines Oszillators, gleich ist der Energie des Rotators; oder mit Rücksicht darauf, daß:

$$\frac{e^2}{m} = \frac{E^2}{J} \tag{313}$$

$$\frac{\eta_a}{\varepsilon} = \frac{4\,\omega^2 E^2}{3\,c^3 J} \cdot \tau << 1. \tag{313a}$$

Um von der Energieabnahme η auf die Geschwindigkeitsabnahme ζ überzugehen, bedenken wir, daß das Dekrement der Energie $\frac{\eta_a}{\varepsilon}$ doppelt so groß ist wie das der Geschwindigkeit $\frac{\zeta_a}{\omega}$, und erhalten so für die in der Zeit τ durch Ausstrahlung bewirkte Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit:

$$\zeta_a = \frac{2\,\omega^3 E^2}{3\,c^3 J} \cdot \tau. \tag{314}$$

Da ζ_a klein ist gegen ω, so folgt:

$$\tau << \frac{c^3 J}{\omega^2 E^2}$$

und in Verbindung mit (296):

$$\omega << \frac{c^3 J}{E^2}. \tag{315}$$

Diese Bedingung zeigt wiederum, in Übereinstimmung mit der oben im § 149 hinter (294) eingeschalteten Bemerkung, daß bei einem bestimmten Rotator die Größe der für die Anwendung der Theorie zulässigen Rotationsgeschwindigkeit eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, eine Bedingung, die aber für die in der Natur vorliegenden Rotatoren bei den tatsächlich in Betracht kommenden Temperaturen stets erfüllt sein dürfte.

§ 152. Für den stationären Wert der Verteilungsdichte $W(\omega)$ folgt nun ganz ebenso wie in (283) die Beziehung:

$$(\bar{\zeta}_e - \zeta_a) \cdot W(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\overline{\zeta_e^2} \cdot W(\omega)\right) \tag{316}$$

und mit Einsetzen der Werte von $\bar{\zeta}_e$ aus (307), $\overline{\zeta_e^2}$ aus (308), ζ_a aus (314), bei Berücksichtigung von (244):

$$-\frac{8\,\omega^3 J}{3\,c^3} \cdot W(\omega) = \mathfrak{I}_\nu \cdot \frac{\partial W(\omega)}{\partial \omega} \tag{317}$$

oder, mit Einführung der Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ nach (160):

$$-\frac{J\,\omega^3}{4\,\pi^2 c^2} W(\omega) = \mathfrak{K}_\nu \cdot \frac{\partial W(\omega)}{\partial \omega}. \tag{318}$$

Da $\mathfrak{K}_\nu$ als gegebene Funktion von $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ vorausgesetzt ist, so erhält man hieraus durch Integration die Verteilungsdichte $W(\omega)$ der Rotatoren im stationären Zustand. Die Integration läßt sich aber nicht ausführen, solange nicht für $\mathfrak{K}_\nu$ eine bestimmte Funktion eingesetzt wird, im Gegensatz zu der entsprechenden Differentialgleichung (284) bei den Oszillatoren, wo nur ein ganz bestimmtes ν in Frage kam. Daher können wir das elektrodynamische Verteilungsgesetz hier bei den Rotatoren nicht in der Integralform, sondern nur in der Differentialform mit der thermodynamischen Verteilung (289) vergleichen. Aus letzterer entnehmen wir:

$$W(\omega) = \sqrt{\frac{2J}{\pi k T}}\, e^{-\frac{J\omega^2}{2kT}}, \qquad (319)$$

oder, in der Differentialform:

$$\frac{dW(\omega)}{W(\omega)} = -\frac{J\omega}{kT} \cdot d\omega. \qquad (320)$$

Übereinstimmung mit (318) findet immer und nur dann statt, wenn:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\omega^2 k T}{4\pi^2 c^2} = \frac{\nu^2}{c^2} k T,$$

identisch mit (287).

Wir sehen daraus, daß nicht nur für Oszillatoren, sondern auch für Rotatoren die klassische Theorie eine ganz bestimmte, und zwar in beiden Fällen die nämliche Rayleighsche Energieverteilung fordert, und es wird nicht zu viel behauptet sein, wenn wir verallgemeinernd sagen: Die klassische Theorie führt mit Notwendigkeit zum Rayleighschen Strahlungsgesetz.

Mit diesem Resultat ist der Bedeutung der klassischen Theorie zunächst für die Gesetze der Wärmestrahlung das Urteil gesprochen. Um mit den Tatsachen der Erfahrung in Einklang zu bleiben, muß notwendig an der klassischen Theorie eine Korrektur angebracht werden. Der Punkt, an dem die Korrektur einsetzen muß, ist uns durch die Ausführungen des vorigen Abschnitts vorgezeichnet. Dabei werden aber gerade die in diesem Kapitel gesammelten Schlußfolgerungen uns ein wertvolles Hilfsmittel bieten und sich dadurch auch im positiven, aufbauenden Sinne als höchst bedeutungsvoll erweisen.

§ 153. Wir beginnen mit einer Überlegung, welche unserer ganzen Betrachtungsweise eine experimentelle Stütze zu geben

gestattet. Wenn es richtig ist, daß für den Mißerfolg, zu dem die Anwendung der klassischen Theorie geführt hat, nicht die angewandte Methode, sondern nur der Umstand verantwortlich zu machen ist, daß die klassische Theorie das Wirkungsquantum h als unmeßbar klein voraussetzt (§ 140), so muß die klassische Theorie um so angenäherter Gültigkeit besitzen, je mehr die Größenausdehnung eines einzelnen Elementargebiets im Gibbsschen Phasenraum gegen die Größe des ganzen in Betracht kommenden Phasenraums vernachlässigt werden kann, oder, was auf dasselbe hinauskommt, je angenäherter die „Zustandssumme" in (190) durch ein „Zustandsintegral" ersetzt werden darf. Dies tritt aber desto eher ein, je größer die Anzahl der Glieder ist, welche zu jener Summe merkliche Beiträge liefern, so daß wir auch sagen können: für alle Zustände, welche hohen Ordnungszahlen der Elementargebiete entsprechen, gelten die Gesetze der klassischen Theorie.

Dieser Satz nun hat sich ganz allgemein in der Erfahrung bestätigt. Schon der im zweiten Kapitel behandelte, durch die Beziehung (215) charakterisierte Fall eines idealen einatomigen Gases, ferner das schon öfters berührte Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung bei hohen Temperaturen sind Beispiele dafür. Um ihn quantitativ zu formulieren, beachten wir, daß, wenn die Zustandssumme in (190) in ein Integral übergehen soll, die Bedingung erfüllt sein muß:

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{kT} << 1,$$

für alle zu dem Werte der Zustandssumme merklich beitragenden Ordnungszahlen n, oder:

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n << kT. \tag{321}$$

Dies ergibt z. B. für Oszillatoren nach (223a):

$$h\nu << kT, \tag{322}$$

eine Bedingung, die sich für jeden Oszillator erfüllen läßt, wenn die Temperatur hinreichend groß genommen wird.

Daraus ist zu schließen, daß das Rayleighsche Strahlungsgesetz für jede Schwingungszahl gültig ist, wenn nur:

$$\frac{T}{\nu} >> \frac{h}{k}, \tag{323}$$

und gerade ein Satz von dieser Form ist es, dessen Bestehen,

unabhängig von jeglichen theoretischen Annahmen, zuerst durch Versuche von H. Rubens und F. Kurlbaum[1] an langwelligen Reststrahlen im ultraroten Spektrum einwandfrei nachgewiesen wurde.

Wenn somit auf der einen Seite durch die einschränkende Beziehung (321) die Bedeutung der klassischen Theorie für die Gesetze der Wärmestrahlung auf das richtige Maß zurückgeführt erscheint, so dürfen wir andererseits aus der experimentellen Bestätigung dieses Befundes die Erwartung ableiten, daß uns die nämliche Methode, unter Berücksichtigung der endlichen Größe des Wirkungsquantums, zu dem allgemeinen Ausdruck des Strahlungsgesetzes führen wird.

Zweites Kapitel. Quantentheorie.

§ 154. Sobald die endliche Ausdehnung eines Elementargebiets im Gibbsschen Phasenraum berücksichtigt wird, erhebt sich die Frage nach dem genauen Wert der für die Zustandssumme in (190) maßgebenden mittleren Energie ε_n aller in dem Elementargebiet n befindlichen Moleküle. Hier gibt es von vornherein noch viele Möglichkeiten. Der ersten Fassung der Quantentheorie liegt die Voraussetzung zugrunde (§ 131), daß sämtliche in einem Elementargebiet liegenden Moleküle die nämliche Energie besitzen, so daß die mittlere Energie identisch ist mit der Energie jedes einzelnen Moleküls. Dabei bleibt aber zunächst noch offen, an welcher Stelle des Elementargebiets dieser Wert liegt.

Am einfachsten ist es, die ausgezeichneten Energiewerte an die Grenzen der Elementargebiete zu verlegen, also im Anschluß an (229a) allgemein zu setzen:

$$\int p\, d\varphi = n h, \tag{324}$$

und die sich aus diesem über eine ganze Phasenbahn zu erstreckenden Integral für $n = 1, 2, 3, \ldots$ ergebenden Werte der Energie $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots$ als die einzig möglichen zu betrachten.

Da die Messungen von W. Gerlach und O. Stern[2] wenigstens für einen speziellen Fall (räumliche Orientierung frei dreh-

[1] H. Rubens und F. Kurlbaum, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin vom 25. Okt. 1900, p. 929. Ann. d. Phys. 4, p. 649, 1901.

[2] W. Gerlach und O. Stern, Zeitschr. f. Phys. 9, p. 349, 1922.

barer Silberatome in einem Magnetfelde) gezeigt haben, daß in der Natur tatsächlich keine anderen Zustände vorkommen als die quantenmäßig ausgezeichneten, so erscheint der Versuch gerechtfertigt, mit dieser für die erste Fassung der Quantentheorie charakteristischen Annahme auch allgemein auszukommen. Wir wollen sie daher den folgenden Untersuchungen zugrunde legen.

§ 155. Um die im vorigen Kapitel für die klassische Theorie mit Erfolg benutzte Methode zur Ableitung des Strahlungsgesetzes nun auch für die Quantentheorie nutzbar zu machen, bedienen wir uns wieder der nämlichen Molekülmodelle, nämlich einmal der Oszillatoren (§ 136), dann der Rotatoren (§ 138). Außerdem wollen wir aber hier auch noch ein drittes, nämlich das einfachste Bohrsche Atommodell[1], der Betrachtung unterziehen, weil dasselbe den Vorgang der Spektrallinienemission jedenfalls am besten darstellt. Dieses besteht aus einem ruhenden Kern mit der positiven Ladung e, der von einem Elektron mit der Masse m und der Ladung $-e$ so umkreist wird, daß die Zentrifugalkraft in jedem Augenblick der elektrischen Anziehungskraft das Gleichgewicht hält.

Da es sich hier im allgemeinen um große Geschwindigkeiten handelt, so wollen wir die relativistische Mechanik benutzen, und erhalten dann für die Zentrifugalkraft:

(325) $$\frac{m q^2}{r\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}},$$

wo q die Geschwindigkeit des Elektrons, r den Radius seiner Kreisbahn bezeichnet; ferner für die elektrische Anziehung:

(326) $$\frac{e^2}{r^2},$$

also durch Gleichsetzung beider Ausdrücke:

(327) $$\frac{m q^2}{r\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}} = \frac{e^2}{r^2}$$

oder:

(328) $$r = \frac{e^2}{m q^2}\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}.$$

Die Winkelgeschwindigkeit, welche aus demselben Grunde wie

[1] N. Bohr, Phil. Mag. July 1913, p. 1.

bei der Rotation (§ 138) stets als positiv angenommen werden kann, beträgt:

$$\omega = \dot{\varphi} = \frac{q}{r} = \frac{m q^3}{e^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \tag{329}$$

und die Energie, als Summe von kinetischer und potentieller Energie,

$$\varepsilon = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} - \frac{e^2}{r} = m c^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}. \tag{330}$$

Die zu dem Bogenwinkel φ gehörige Impulskoordinate lautet hier:

$$p = \frac{m r^2 \dot{\varphi}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = \frac{e^2}{q}. \tag{331}$$

Daraus:

$$\varepsilon = m c^2 \sqrt{1 - \frac{c^4}{c^2 p^2}}. \tag{332}$$

Wie bei den starren Rotatoren (§ 138) sind hier die Phasenbahnen $p = \text{const}$ parallele Gerade, welche den von den Geraden $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ begrenzten Streifen der bezüglich p positiven unendlichen Halbebene erfüllen und von den Phasenpunkten mit konstanter positiver Geschwindigkeit durchlaufen werden. Aber im Gegensatz zum starren Rotator nimmt beim Bohrschen Atom die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$, und ebenso die Bahngeschwindigkeit q des Elektrons, mit wachsendem Impulsmoment p (und wachsender Energie ε) nicht zu, sondern ab. Für unendlich große p, in unendlicher Entfernung von der φ-Achse, verschwinden $\dot{\varphi}$ und q beide, das Elektron rückt in unendliche Entfernung r vom Kern, während die Energie ε bis zu dem endlichen Grenzwert $m c^2$ ansteigt. Andererseits nimmt merkwürdigerweise p nicht etwa bis 0 ab, sondern nur bis $\frac{e^2}{c}$, wo das Phasengebiet eine Grenze besitzt. In dieser Grenzphasenbahn ist die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ unendlich groß und die Bahngeschwindigkeit q gleich der Lichtgeschwindigkeit c, indem das Elektron mit dem Kern zusammenfällt ($r = 0$) und die Energie ε ganz verschwindet.

Wenn wir also die Quantenteilung des Phasengebiets wie beim Rotator nach dem Muster der Gleichungen (324) vornehmen, so ergeben sich als Grenzen der Elementargebiete die Werte:

$$p_0 = \frac{e^2}{c}, \quad p_1 = \frac{h}{2\pi}, \ldots \quad p_n = \frac{n h}{2\pi}. \tag{333}$$

Dadurch erhält das Elementargebiet 1 eine kleinere Größe als alle übrigen, nämlich statt h nur $h - \frac{2\pi e^2}{c}$, ein auffallender Umstand, der aber durch die Erfahrung bestätigt wird.[1] Allerdings besitzt die Konstante $\frac{2\pi e^2}{c\,h}$ tatsächlich nur einen sehr kleinen Wert, etwa $7{,}3 \cdot 10^{-3}$.

Für die Energie der Ordnungszahl n ergibt sich endlich aus (332):

(334) $$\varepsilon_n = m\,c^2 \sqrt{1 - \frac{4\pi^2 e^4}{n^2 c^2 h^2}}\,,$$

oder mit großer Annäherung:

335) $$\varepsilon_n = m\,c^2 - \frac{2\pi^2 e^4 m}{n^2 h^2}\,.$$

§ 156. Das thermodynamische Gleichgewicht des jeweils betrachteten Molekülsystems ergibt sich nun wieder aus der allgemeinen Formel (186), die wir auch, für den Fall, daß die Ausführung der Summation in der Zustandssumme Schwierigkeiten macht, in der Differenzform schreiben können:

(336) $$\frac{N_{n+1}}{N_n} = \frac{w_{n+1}}{w_n} = e^{-\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{k\,T}}\,.$$

Denn da die Summe aller w_n gleich 1 ist, werden die Verteilungszahlen w_n auch hierdurch vollkommen bestimmt.

Hier hat man nur noch den Wert der Differenz $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$ einzusetzen, für Oszillatoren aus (223a), für Rotatoren aus (231), für Bohrsche Atome aus (335), um die Gleichgewichtsverteilung zu erhalten.

§ 157. Wenn wir nun weiter, wie in § 139, nach dem elektrodynamischen Gleichgewichtszustand fragen, welchen die elektrisch geladenen Moleküle bei der Wechselwirkung mit irgendeiner willkürlich gegebenen Strahlung $\mathfrak{K}_\nu$ annehmen, so versteht sich von selbst, daß die klassischen Gesetze der Einstrahlung und der Ausstrahlung hier nicht mehr als gültig betrachtet werden können, da sie stetige Zustandsänderungen der Moleküle voraussetzen, und solche ja in der Quantentheorie ausgeschlossen sind. Es handelt sich also zunächst darum, die klassischen Gesetze der Ein- und Ausstrahlung so zu modifizieren,

[1] A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, p. 57 (§ 6), 1916. Vgl. P. Epstein, Proc. Amsterdam 23, p. 1193, 1922.

daß sie mit der Quantentheorie verträglich werden. Der einzige Anhaltspunkt dabei ist die Bedingung, daß für große Ordnungszahlen n alle Vorgänge gemäß der klassischen Theorie verlaufen. In der Tat rücken dann die den unmittelbar aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen entsprechenden Zustände so nahe zusammen, daß sie angenähert eine stetige Reihenfolge bilden.

Was zunächst die Ausstrahlung eines Moleküls betrifft, so besteht dieselbe notwendigerweise in der Abgabe einer Energiemenge, welche mindestens gleich ist der Energiedifferenz des ursprünglichen und des nächstgelegenen Zustandes, also gleich $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$. Größere Energiesprünge nehmen wir nicht an, um mit der Forderung im Einklang zu bleiben, daß für hohe Ordnungszahlen die Sprünge in stetige Änderungen übergehen.

Weiter fragt es sich, welche Schwingungszahl die emittierte Strahlung besitzen wird. Für große Ordnungszahlen ist jedenfalls, wie in der klassischen Theorie, die Schwingungszahl ν der emittierten Wellen gleich derjenigen $\frac{\omega}{2\pi}$ des schwingenden Moleküls. Nun ist andererseits bei großen n für Oszillatoren nach (223a):

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = h\nu,$$

für Rotatoren nach (231), (230) und (227):

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{n h^2}{4\pi^2 J} = \frac{h p_n}{2\pi J} = \frac{h\omega_n}{2\pi}$$

für Bohrsche Atome nach (335), (330) und (329):

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{4\pi^2 e^4 m}{n^3 h^2} = \frac{m h q^3{}_n}{2\pi e^2} = \frac{h\omega_n}{2\pi},$$

wobei berücksichtigt ist, daß für große n die Geschwindigkeit q_n sehr klein ist gegen c.

Diese drei für hohe Ordnungszahlen gültigen vollkommen gleichlautenden Gleichungen verallgemeinernd wollen wir nun auch für beliebige Ordnungszahlen n setzen:

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = h\nu \tag{337}$$

und erhalten damit eine Beziehung zwischen dem Betrag des mit der Ausstrahlung verbundenen Energiesprunges und der Schwingungszahl der emittierten Strahlung: die sogenannte Frequenzbedingung, welche N. Bohr an die Spitze seiner Theorie gestellt hat.

Endlich bedarf es noch der Angabe der Anzahl derjenigen unter den im Elementargebiet n befindlichen N_n Molekülen, welche in einer gewissen Zeit τ den Ausstrahlungsakt vollziehen.

Da diese Anzahl den Größen N_n und τ proportional sein wird, so setzen wir sie gleich:

$$N_n \tau \cdot A_n, \tag{338}$$

wobei A_n, der Ausstrahlungskoeffizient, außer von n wesentlich auch von der Natur der Moleküle abhängen wird. Man kann A_n auch bezeichnen als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein im Elementargebiet n befindliches Molekül in der Zeit 1 zur Ausstrahlung gelangt.

Ehe wir die Größe des Ausstrahlungskoeffizienten näher untersuchen, betrachten wir die entsprechenden Verhältnisse bei der Einstrahlung. Nach der ersten Fassung der Quantentheorie kann auch durch die Einstrahlung die Energie eines Moleküls nur sprungweise verändert werden, und zwar, wie wir mit Rücksicht auf das Verhalten bei hohen Ordnungszahlen auch hier wieder annehmen wollen, nur durch einen Sprung in ein unmittelbar benachbartes Elementargebiet, wobei wegen des stationären Energieaustausches zwischen dem Molekülsystem und dem Strahlungsfeld für den Zusammenhang des Energiesprunges und der Schwingungszahl der wirksamen Strahlung auch wieder die Bohrsche Frequenzbedingung (337) gelten soll. Andererseits führt uns die Forderung der Übereinstimmung mit der klassischen Theorie bei hohen Ordnungszahlen mit Notwendigkeit zu dem Schluß, daß der Prozeß der Einstrahlung, im Gegensatz zur Ausstrahlung, nicht einseitig gerichtet erfolgen kann, sondern vielmehr dem Molekül Energie bald zuführt, bald entzieht. Für große n geht dann dieser wechselnde Energieaustausch über in die bekannten von uns im vorigen Kapitel berechneten Schwankungen der klassischen Theorie.

Wir haben also zwischen „positiver" und „negativer" Einstrahlung zu unterscheiden, und bringen dies zum Ausdruck, indem wir den auf die Einstrahlung bezüglichen Koeffizienten E mit zwei Indizes versehen, deren erster den Anfangszustand und deren zweiter den Endzustand des Moleküls beim Einstrahlungsprozeß bezeichnet. Bedenken wir weiter, daß die Anzahl derjenigen im Elementargebiet n befindlichen Moleküle, welche in

der Zeit τ sich durch Einstrahlung verändern, den Größen N_n, τ und der Strahlungsintensität $\mathfrak{K}$ der entsprechenden Schwingungszahl proportional sein wird, so ergibt sich für die Zahl der Moleküle, welche in der Zeit τ durch Einstrahlung aus dem Elementargebiet n in das Elementargebiet $n + 1$ befördert werden (positive Einstrahlung):

$$N_n \cdot \mathfrak{K}_\nu \cdot E_{n,\,n+1} \cdot \tau\,, \tag{339}$$

dagegen für die Zahl der Moleküle, welche in das Elementargebiet $n - 1$ befördert werden (negative Einstrahlung):

$$N_n \cdot \mathfrak{K}_{\nu_1} \cdot E_{n,\,n-1} \cdot \tau\,. \tag{340}$$

Die Schwingungszahlen ν und ν_1 sind jedesmal der dem Energiesprung entsprechenden Frequenzbedingung (337) zu entnehmen. Die Koeffizienten für die positive und negative Einstrahlung werden natürlich im allgemeinen voneinander verschieden sein:

$$E_{n,\,n+1} \neq E_{n,\,n-1}\,. \tag{341}$$

Mit Hilfe der eingeführten Annahmen und Bezeichnungen können wir nun die Bedingung für die stationäre Energieverteilung in einem Molekülsystem, das einer gegebenen konstanten Strahlung ausgesetzt ist, allgemein formulieren. Es wird dabei zum Ausdruck gebracht, daß die Zahl aller Moleküle, welche während der Zeit τ aus dem Elementargebiet n in das Elementargebiet $n + 1$ übertreten, gleich ist der Zahl aller Moleküle, welche in der nämlichen Zeit den umgekehrten Sprung machen, also nach (339), (340) und (338):

$$N_n \cdot \mathfrak{K}_\nu \cdot E_{n,\,n+1} \cdot \tau = N_{n+1} \cdot \mathfrak{K}_\nu \cdot E_{n+1,\,n} \cdot \tau + N_{n+1} A_{n+1} \cdot \tau$$

oder, wenn wir die Einstrahlung auf die linke, die Ausstrahlung auf die rechte Gleichungsseite nehmen:

$$(N_n \cdot E_{n,\,n+1} - N_{n+1} \cdot E_{n+1,\,n})\,\mathfrak{K}_\nu \cdot \tau = N_{n+1} \cdot A_{n+1} \cdot \tau\,. \tag{342}$$

Diese Bedingung, gültig für alle beliebigen n, ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend für den stationären Zustand; denn sie verbürgt mit der Konstanz der Energieverteilung unter den Molekülen zugleich auch diejenige der Strahlung aller Wellenlängen. Da $\mathfrak{K}_\nu$ als gegeben vorausgesetzt ist, so kann man daraus, wenn die Koeffizienten der Einstrahlung und der Ausstrahlung bekannt sind, die Verteilungszahlen N_n berechnen.[1]

[1] A. Einstein, Phys. Zeitschr. 18, p. 121, 1917.

Es kommt also jetzt noch darauf an, die genannten Koeffizienten zu bestimmen, und hierzu wollen wir uns des Grundsatzes bedienen, daß für hohe Ordnungszahlen n die Quantentheorie mit der klassischen Theorie übereinstimmt.

§ 158. Kehren wir also nun zurück zu der im vorigen Kapitel durchgeführten Behandlung des nämlichen Problems nach der klassischen Theorie. Dort war der stationäre Zustand für Oszillatoren durch die Gleichung (283), für Rotatoren durch die Gleichung (316) bestimmt. Diese beiden Gleichungen sind vollkommen gleichlautend bis auf den einzigen Unterschied, daß zur Bezeichnung des Zustandes bei den Oszillatoren die Energie ε, bei den Rotatoren die Winkelgeschwindigkeit ω verwendet wurde. Da uns hier an einer möglichst gleichmäßigen Behandlung beider Fälle gelegen ist, so empfiehlt es sich, für beide die nämliche Variable zu benutzen. Man könnte zunächst an die Energie ε denken. Aber diese Größe spielt in der Quantentheorie bei den verschiedenartigen Molekülen eine ganz verschiedene Rolle. Beim Oszillator ist sie nach (223a) proportional n, beim Rotator nach (231) proportional n^2, beim Bohrschen Atom nach (334) sogar irrational abhängig von n. Um für alle verschiedenen Fälle zu gemeinsamen Gesetzen zu gelangen, ist es viel zweckmäßiger, die Bezeichnung des Zustandes eines Moleküls an den Phasenraum anzuschließen, also diejenige Funktion g einzuführen, deren Differential dg die Größe des von den Phasenbahnen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ eingeschlossenen Phasengebiets angibt:

(343) $$dg = \int\int_{\varepsilon}^{\varepsilon + d\varepsilon} d\varphi \cdot dp,$$

so daß die Werte:

(344) $$g = nh = g_n$$

die Grenzen der Elementargebiete im Phasenraum bezeichnen.

Dann erhält man für einen Oszillator durch Vergleichung mit (223a):

(344a) $$\varepsilon = \nu \cdot g,$$

für einen Rotator durch Vergleichung mit (231):

(344b) $$\varepsilon = \frac{g^2}{8\pi^2 J}, \quad \omega = \frac{g}{2\pi J},$$

für ein Bohr-Atom durch Vergleichung mit (334):

$$\varepsilon = m c^2 \sqrt{1 - \frac{4\pi^2 e^4}{c^2 g^2}}\,, \tag{345}$$

und die Bedingung für den stationären Zustand nimmt nach (283) oder nach (316) die für alle Fälle passende Form an:

$$(\overline{r_e} - r_a) \cdot W(g) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial g} \left(\overline{r_e^2} \cdot W(g)\right), \tag{346}$$

wobei r_e und r_a die Veränderungen bezeichnen, welche die Zustandsgröße g eines Moleküls in der Zeit τ durch Einstrahlung bzw. Ausstrahlung erleidet.

Unsere früheren Berechnungen ergeben für Oszillatoren nach (344a), (260), (261) und (266):

$$\overline{r_e} = \frac{1}{\nu} \cdot \overline{\eta_e} = \frac{e^2}{4m} \cdot \frac{\mathfrak{J}_\nu}{\nu} \cdot \tau\,, \tag{347}$$

$$\overline{r_e^2} = \frac{1}{\nu^2} \cdot \overline{\eta_e^2} = \frac{e^2}{2m} \cdot \frac{\mathfrak{J}_\nu}{\nu} \cdot g \cdot \tau\,, \tag{348}$$

$$r_a = \frac{1}{\nu} \cdot \eta_a = \frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2 \nu \varepsilon}{m c^3} \cdot \tau = \frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2 \nu^2 g}{m c^3} \cdot \tau\,, \tag{349}$$

dagegen für Rotatoren nach (344b), (307), (308) und (314):

$$\overline{r_e} = 2\pi J \cdot \overline{\zeta_e} = \frac{E^2}{4J} \cdot \frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial \nu} \cdot \tau = \pi^2 E^2 \frac{\partial \mathfrak{J}_\nu}{\partial g} \cdot \tau\,, \tag{350}$$

$$\overline{r_e^2} = 4\pi^2 J^2 \overline{\zeta_e^2} = 2\pi^2 E^2 \cdot \mathfrak{J}_\nu \cdot \tau\,, \tag{351}$$

$$r_a = 2\pi J \cdot \zeta_a = \frac{4\pi\omega^3 E^2}{3c^3} \cdot \tau = \frac{E^2 g^3}{6\pi^2 c^3 J^3} \cdot \tau\,. \tag{352}$$

Nehmen wir nun in (346) die Einstrahlung auf die linke, die Ausstrahlung auf die rechte Gleichungsseite, so reduziert sich in beiden Fällen die Gleichung auf die einfache Form:

$$-\frac{1}{2} \overline{r_e^2} \frac{\partial W(g)}{\partial g} = r_a \cdot W(g)\,. \tag{353}$$

Denn sowohl für Oszillatoren als auch für Rotatoren ist der Koeffizient des Gliedes mit $W(g)$ auf der linken Seite:

$$\overline{r_e} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial g} (\overline{r_e^2}) = 0\,. \tag{354}$$

Dieses übereinstimmende Verhalten der beiden doch recht verschiedenartigen Molekülmodelle betrachten wir um so weniger als einen Zufall, als dadurch der Übergang der Quantengleichung (342) für hohe Ordnungszahlen in die Differentialgleichung (353) der klassischen Theorie unmittelbar verständlich

wird. Bedenken wir nämlich, daß, im Lichte der Quantentheorie gesehen, die Anzahl der in einem Elementargebiet befindlichen Moleküle $N \cdot W(g) \cdot dg$ für hohe Ordnungszahlen n durch N_n oder auch durch N_{n+1} ersetzt werden kann, während das Differential dg als Differenz h erscheint, so läßt sich statt (353), nach Multiplikation mit N, schreiben:

$$(355) \qquad -\frac{1}{2}\overline{r_e^2}\,\frac{N_{n+1} - N_n}{h^2} = r_a \cdot \frac{N_{n+1}}{h},$$

und diese Gleichung bildet eine nähere Präzisierung des durch (342) dargestellten allgemeinen Schemas, die auch für beliebige n verwendbar ist. Indem wir sie den weiteren Untersuchungen zugrunde legen, gewinnen wir dadurch die Mittel, um die Koeffizienten der Einstrahlung und der Ausstrahlung zu bestimmen.

Vor allem folgt aus der Vergleichung von (342) und (355) das Hauptgesetz der Einstrahlung:

$$(356) \qquad E_{n,n+1} = E_{n+1,n},$$

was man auch so ausdrücken kann: die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül durch Einstrahlung ein Energiequantum aufnimmt, ist gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß es ein aufgenommenes Energiequantum durch Einstrahlung abgibt. Es versteht sich, daß hierdurch keineswegs ein Widerspruch mit der Ungleichung (341) hergestellt wird, daß vielmehr für einen bestimmten Zustand die Wahrscheinlichkeit der positiven Einstrahlung verschieden ist von der der negativen Einstrahlung.

Mit dem Einstrahlungsgesetz nimmt (342) die Form an:

$$(357) \qquad -(N_{n+1} - N_n) E_{n,n+1} \cdot \mathfrak{K}_\nu \cdot \tau = N_{n+1} A_{n+1} \cdot \tau,$$

und durch Vergleichung mit (355) ergibt sich für das Verhältnis der Koeffizienten der Ausstrahlung und der Einstrahlung:

$$(358) \qquad \frac{A_{n+1}}{E_{n,n+1}} = \frac{A_{n+1}}{E_{n+1,n}} = \frac{2 h r_a \cdot \mathfrak{K}_\nu}{\overline{r_e^2}}.$$

Setzt man hier die für einen Oszillator gültigen Werte (348) und (349) oder auch die für einen Rotator gültigen Werte (351) und (352) ein, so erhält man in beiden Fällen übereinstimmend, mit Berücksichtigung von (160):

$$(359) \qquad \frac{A_{n+1}}{E_{n+1,n}} = \frac{h\nu^3}{c^2} = \frac{A_n}{E_{n,n-1}}.$$

Auch hier schließen wir verallgemeinernd: Für irgendeinen Zustand eines strahlenden Moleküls ist das Verhältnis des Koeffizienten der Ausstrahlung zu dem Koeffizienten der negativen Einstrahlung eine bestimmte, nur von der Schwingungszahl ν der wirksamen Strahlung abhängige Größe:

Was endlich die absoluten Werte der Ausstrahlung und Einstrahlung betrifft, so ist zunächst zu bedenken, daß nach der klassischen Theorie alle Moleküle eines bestimmten Zustandes gleichmäßig emittieren, wodurch sich ihre Zustandsgröße g in der Zeit τ um r_a verkleinert. Daher wird nach der klassischen Theorie infolge der Ausstrahlung ein bestimmter Grenzpunkt $g_n = nh$ zweier benachbarter Elementargebiete hoher Ordnungszahl von allen denjenigen Molekülen überschritten, welche zu Beginn dieses Zeitintervalls sich in dem Phasengebiet zwischen g_n und $g_n + r_a$ befanden, das sind $N \cdot W(g_n) \cdot r_a$ Moleküle.

Dies ergibt durch Vergleichung mit (342):

$$N_n A_n \tau = N \cdot W(g_n) \cdot r_a = \frac{N_n}{h} \cdot r_a$$

oder:

$$A_n = \frac{r_a}{h\tau}. \tag{360}$$

Für Oszillatoren folgt daraus nach (349) als Ausstrahlungskoeffizient:

$$A_n = n \cdot \frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2 \nu^2}{m c^3}. \tag{361}$$

Dagegen ist für Rotatoren nach (352) der Ausstrahlungskoeffizient:

$$A_n = n^3 \cdot \frac{E^2 h^2}{6 \pi^2 c^3 J^3}. \tag{362}$$

Durch den Koeffizienten der Ausstrahlung ist nach (359) auch derjenige der Einstrahlung gegeben, und dadurch das Gesetz der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem umgebenden Strahlungsfeld nach allen Richtungen festgelegt.

§ 159. Jetzt sind wir in der Lage, den durch die Einwirkung der gegebenen Strahlung $\mathfrak{K}_\nu$ hervorgerufenen stationären Zustand des betrachteten Molekülsystems vollständig zu berechnen. Aus (342), (356) und (359) folgt nämlich:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = \frac{\mathfrak{K}_\nu}{\mathfrak{K}_\nu + \frac{h\nu^3}{c^2}}, \tag{363}$$

und dieser elektrodynamische Gleichgewichtszustand stimmt mit dem thermodynamischen, durch (336) ausgedrückten immer dann und nur dann überein, wenn

$$e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_n}{kT}} = \frac{\mathfrak{K}_\nu}{\mathfrak{K}_\nu + \frac{h\nu^3}{c^2}},$$

oder mit Rücksicht auf (337):

$$(364) \qquad \mathfrak{K}_\nu = \frac{\frac{h\nu^3}{c^2}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Diese Gleichung spricht also nach § 135 das Gesetz der normalen Energieverteilung aus, in Übereinstimmung mit dem WIENschen Verteilungsgesetz (106).

Für die räumliche Energiedichte der gleichmäßigen monochromatischen unpolarisierten Strahlung von der Schwingungszahl ν erhält man nach Gleichung (24):

$$(365) \qquad \mathfrak{u} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Bezieht man die spezifische Intensität eines monochromatischen Strahles nicht auf die Schwingungszahl ν, sondern, wie es in der Experimentalphysik gewöhnlich geschieht, auf die Wellenlänge λ, so erhält man, mit Benutzung von (15) und (16), den Ausdruck:

$$(366) \qquad E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

als die Intensität eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der Wellenlänge λ, der von einem auf der Temperatur T befindlichen schwarzen Körper senkrecht zur Oberfläche in das Vakuum emittiert wird. Die dazu gehörige räumliche Strahlungsdichte der unpolarisierten Strahlung ergibt sich durch Multiplikation von E_λ mit $\frac{8\pi}{c}$.

Die experimentelle Prüfung der Gleichung (366) hat bisher eine weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben.[1]

[1] Vgl. die kritische Untersuchung von W. NERNST und TH. WULF, Verh. d. Deutschen Physikalischen Gesellschaft 21, p. 294, 1919, woselbst auch die Literatur zu finden ist, sowie H. RUBENS und G. MICHEL, Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1921, p. 590.

Nach den Messungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[1] ist der Wert der zweiten Strahlungskonstante c_2:

$$c_2 = \frac{c\,h}{k} = 1{,}430 \text{ cm} \cdot \text{grad}. \tag{367}$$

§ 160. Durch die Temperatur eines Strahles ist natürlich auch seine Entropie bestimmt. In der Tat gelangt man leicht durch Kombination der Gleichungen (135) und (364) zu dem Ausdruck der Entropiestrahlung $\mathfrak{L}$ eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}$ und der Schwingungszahl ν:

$$\mathfrak{L} = \frac{k\,\nu^2}{c^2}\left\{\left(1 + \frac{c^2\,\mathfrak{K}}{h\,\nu^3}\right)\log\left(1 + \frac{c^2\,\mathfrak{K}}{h\,\nu^3}\right) - \frac{c^2\,\mathfrak{K}}{h\,\nu^3}\log\frac{c^2\,\mathfrak{K}}{h\,\nu^3}\right\} \tag{368}$$

als bestimmtere Fassung der Gleichung (134) des Wienschen Verschiebungsgesetzes.

Ferner folgt aus (135) mit Rücksicht auf (365) die räumliche Entropiedichte $\mathfrak{s}$ einer gleichmäßigen monochromatischen unpolarisierten Strahlung in ihrer Abhängigkeit von der räumlichen Energiedichte $\mathfrak{u}$:

$$\mathfrak{s} = \frac{8\pi\,k\,\nu^2}{c^3}\left\{\left(1 + \frac{c^3\,\mathfrak{u}}{8\pi\,h\,\nu^3}\right)\log\left(1 + \frac{c^3\,\mathfrak{u}}{8\pi\,h\,\nu^3}\right) - \frac{c^3\,\mathfrak{u}}{8\pi\,h\,\nu^3}\log\frac{c^3\,\mathfrak{u}}{8\pi\,h\,\nu^3}\right\} \tag{369}$$

als bestimmtere Fassung der Gleichung (119).

Auch die Temperaturabhängigkeit der Entropiegrößen $\mathfrak{L}$ und $\mathfrak{s}$ ergibt sich durch Einsetzen von $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{u}$ aus (364) und (365):

$$\mathfrak{L} = \frac{h\,\nu^3}{c^2\,T} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \frac{k\,\nu^2}{c^2}\log\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right), \tag{370}$$

$$\mathfrak{s} = \frac{8\pi\,\mathfrak{L}}{c}. \tag{371}$$

§ 161. Für große Werte von λT (d. h. groß gegen die Konstante c_2) geht (366) über in die Gleichung:

$$E_\lambda = \frac{c\,k\,T}{\lambda^4}, \tag{372}$$

welche ebenso wie die aus (364) und (365) folgenden Beziehungen:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{k\,\nu^2\,T}{c^2}, \tag{373}$$

$$\mathfrak{u}_\nu = \frac{8\pi\,k\,\nu^2\,T}{c^3} \tag{374}$$

das Rayleighsche Strahlungsgesetz (287) ausdrücken.

[1] E. Warburg und C. Müller, Ann. d. Phys. 48, p. 410, 1915.

Die Entropiestrahlung wird dann nach (368) und (370):

(375) $$\mathfrak{L} = \frac{k\nu^2}{c^2} \log \frac{e\,c^2\,\mathfrak{K}}{h\nu^3} = \frac{k\nu^2}{c^2} \log \frac{e\,k\,T}{h\nu},$$

und die räumliche Entropiedichte nach (369) und (371):

(376) $$\mathfrak{s} = \frac{8\pi k\nu^2}{c^3} \log \frac{e\,c^3\,\mathfrak{u}}{8\pi h\nu^3} = \frac{8\pi k\nu^2}{c^3} \log \frac{e\,k\,T}{h\nu}.$$

§ 161a. Für kleine Werte von λT dagegen wird aus (366):

(377) $$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c h}{k \lambda T}}.$$

Diese Gleichung spricht das sogenannte „Wiensche Energieverteilungsgesetz" aus[1], welches sich auf optischem Gebiet sehr gut bewährt hat.

Ihm entspricht die spezifische Strahlungsintensität:

(378) $$\mathfrak{K} = \frac{h\nu^3}{c^2}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

die räumliche Energiedichte:

(379) $$\mathfrak{u} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

die Entropiestrahlung:

(380) $$\mathfrak{L} = \frac{k\,\mathfrak{K}}{h\nu} \log \frac{e\,h\nu^3}{c^2\,\mathfrak{K}} = \frac{h\nu^3}{c^2 T}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

und die räumliche Entropiedichte:

(381) $$\mathfrak{s} = \frac{k\,\mathfrak{u}}{h\nu} \log \frac{8\pi e\,h\nu^3}{c^3\,\mathfrak{u}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 T}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

§ 162. Die räumliche Gesamtdichte u der schwarzen Strahlung bei der Temperatur T ergibt sich aus (365) als:

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3\, d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

oder:

$$u = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \ldots \right) \nu^3\, d\nu$$

---

[1] W. Wien, Wied. Ann. 58, p. 662, 1896.

und durch gliedweise Integration:

$$u = \frac{48\,\pi\,h}{c^3}\left(\frac{k\,T}{h}\right)^4 \cdot \frac{\pi^4}{90}, \tag{382}$$

wobei benutzt ist, daß:

$$\frac{\pi^4}{90} = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \ldots = 1{,}0823\,. \tag{383}$$

Hierdurch ist das Stefan-Boltzmannsche Gesetz (75) oder (76a) ausgedrückt, mit der näheren Maßgabe, daß die Konstante dieses Gesetzes:

$$a = \frac{8\,\pi^5\,k^4}{15\,c^3\,h^3} \quad \text{oder} \quad \sigma = \frac{2\,\pi^5\,k^4}{15\,c^2\,h^3}. \tag{384}$$

§ 163. Für diejenige Wellenlänge λ_m, welcher im Spektrum der schwarzen Strahlung das Maximum der Strahlungsintensität E_λ entspricht, ergibt sich aus der Gleichung (366):

$$\left(\frac{d\,E_\lambda}{d\,\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_m} = 0\,.$$

Die Ausführung der Differentiation liefert, wenn man zur Abkürzung setzt:

$$\frac{c\,h}{k\,\lambda_m\,T} = \beta,$$

$$e^{-\beta} + \frac{\beta}{5} - 1 = 0\,.$$

Die Wurzel dieser transzendenten Gleichung ist:

$$\beta = 4{,}9651\,, \tag{385}$$

mithin ist $\lambda_m\,T = \frac{c\,h}{\beta\,k}$, also konstant, wie es das Wiensche Verschiebungsgesetz verlangt. Durch Vergleichung mit (109) erhält man die Bedeutung der Konstanten b:

$$b = \frac{c\,h}{\beta\,k}, \tag{386}$$

und aus (367):

$$b = \frac{c_2}{\beta} = \frac{1{,}430}{4{,}9651} = 0{,}288\ \text{cm} \cdot \text{grad}, \tag{387}$$

während (§ 89) von Lummer und Pringsheim 0,294, von Paschen 0,292 gemessen wurde.

§ 164. Mit Hilfe der gemessenen Werte von a bzw. σ und c_2 lassen sich die universellen Konstanten h und k

leicht berechnen. Es folgt nämlich aus den Gleichungen (367 und (384):

(388) $$h = \frac{15\,\sigma\,c_2^4}{2\,\pi^5\,c^2}, \qquad k = \frac{15\,\sigma\,c_2^3}{2\,\pi^5\,c}.$$

Dies ergibt mit den angegebenen Werten der Konstanten σ (§ 64) und c_2:

(389) $$h = 6{,}525 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{erg\,sec}, \qquad k = 1{,}369 \cdot 10^{-16}\,\frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{grad}}.$$

Von den zahlreichen Anwendungen und Bestätigungen, die diese Zahlenwerte gefunden haben, seien hier nur einige der wichtigsten hervorgehoben.

§ 165. Aus der Gleichung (207) erhalten wir für das Verhältnis der Molekülmasse zur Molmasse:

(390) $$\frac{k}{R} = \frac{1{,}369 \cdot 10^{-16}}{8{,}315 \cdot 10^7} = 1{,}646 \cdot 10^{-24},$$

d. h. auf ein Mol gehen

(391) $$\frac{R}{k} = 6{,}074 \cdot 10^{23}$$

Moleküle, wobei immer das Sauerstoffmol $O_2 = 32$ g vorausgesetzt ist. Daher ist z. B. die absolute Masse eines Wasserstoffatoms ($\frac{1}{2} H_2 = 1{,}008$ g) gleich $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. Damit wird die Anzahl der bei 0° C und Atmosphärendruck in 1 ccm enthaltenen Moleküle eines idealen Gases:

(392) $$\frac{76 \cdot 13{,}6 \cdot 981}{273 \cdot 1{,}369 \cdot 10^{-16}} = 2{,}71 \cdot 10^{19}.$$

Die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der absoluten Temperatur $T = 1$ ist nach (214) im absoluten C.G.S.-System:

(393) $$\tfrac{3}{2} k = 2{,}05 \cdot 10^{-16}.$$

Allgemein wird die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls durch das Produkt dieser Zahl und der absoluten Temperatur T ausgedrückt.

Das Elementarquantum der Elektrizität, oder die freie elektrische Ladung eines einwertigen Ions oder Elektrons ist im elektrostatischem Maße[1]:

(394) $$e = \frac{k}{R} \cdot 9654 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 4{,}77 \cdot 10^{-10}.$$

[1] R. A. Millikan, Phil. Mag. (6), 34, p. 1, 1917.

Da die hier benutzten Formeln absolute Genauigkeit beanspruchen, so ist der Annäherungsgrad dieser Zahlen an die Wirklichkeit nur bedingt durch die Genauigkeit der Messungen der beiden Strahlungskonstanten σ und c_2.[1]

§ 166. Die im § 159 ausgedrückten Beziehungen zwischen Strahlungsintensität und Temperatur gelten für die Strahlung im reinen Vakuum. Befindet sich die Strahlung in einem Medium vom Brechungsexponenten n, so wird die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Schwingungszahl und der Temperatur durch den Satz des § 39 geregelt, daß das Produkt der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ und des Quadrats der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung für alle Substanzen den nämlichen Wert hat. Die Form dieser universellen Funktion (42) ergibt sich ohne weiteres aus (364) zu:

$$\mathfrak{K}\, q^2 = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}\, q^2 = \frac{h\,\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,. \tag{395}$$

Da nun der Brechungsexponent n der Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, so tritt für ein Medium mit dem Brechungsexponent n an die Stelle von (364) die allgemeinere Beziehung:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{h\,\nu^3\,n^2}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{396}$$

und ebenso an die Stelle von (365) die allgemeinere Beziehung:

$$\mathfrak{u} = \frac{8\,\pi\,h\,\nu^3\,n^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,. \tag{397}$$

Diese Ausdrücke gelten natürlich zugleich für die Emission eines in bezug auf das Medium mit dem Brechungsexponenten n schwarzen Körpers.

§ 167. Wir wollen die gefundenen Strahlungsgesetze nun dazu benutzen, um die Temperatur einer monochromatischen

[1] Eine Zusammenstellung der zurzeit zuverlässigsten Werte der damit in Zusammenhang stehenden Konstanten gibt R. Ladenburg, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 17, p. 93, 1920. Danach ist der in § 64 eingeführte und weiterhin hier überall benutzte Wert von $\sigma = 5{,}73 \cdot 10^{-5}$ besser zu ersetzen durch $\sigma = 5{,}738 \cdot 10^{-5}$. Dann erhöhen sich die Werte von h und k in (389) auf: $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ und $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$.

unpolarisierten Strahlung von gegebener Intensität zu berechnen, welche von einer kleinen Fläche (Spalt) in senkrechter Richtung emittiert und durch ein beliebiges System diathermaner, durch zentrierte brechende (oder spiegelnde) Kugelflächen voneinander getrennter Medien nahe der Achse hindurchgegangen ist. Eine solche Strahlung besteht aus homozentrischen Bündeln und entwirft daher hinter jeder brechenden Fläche ein reelles oder virtuelles Bild der emittierenden Fläche, wiederum senkrecht zur Achse. Das letzte Medium nehmen wir zunächst, wie das erste, als reines Vakuum an. Dann handelt es sich für die Bestimmung der Strahlungstemperatur nach Gleichung (364) nur um die Berechnung der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ im letzten Medium, und diese ist gegeben durch die Gesamtintensität der monochromatischen Strahlung I_ν, die Größe der Bildfläche F, und den räumlichen Öffnungswinkel Ω des durch einen Punkt des Bildes hindurchgehenden Strahlenkegels. Denn die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ ist nach (13) dadurch bestimmt, daß durch ein Flächenelement $d\sigma$ in senkrechter Richtung innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Zeit dt die dem Schwingungsintervall von ν bis $\nu + d\nu$ entsprechende Energiemenge:

$$2\,\mathfrak{K}_\nu\, d\sigma\, d\Omega\, d\nu\, dt$$

unpolarisierten Lichtes hindurchgestrahlt wird. Bedeutet nun $d\sigma$ ein Element der Bildfläche im letzten Medium, so besitzt hiernach die gesamte betrachtete auf das Bild fallende monochromatische Strahlung die Intensität:

$$I_\nu = 2\,\mathfrak{K}_\nu \int d\sigma \int d\Omega\,.$$

I_ν ist von der Dimension einer Energiemenge, da das Produkt $d\nu \cdot dt$ eine reine Zahl ist. Das erste Integral ist die ganze Fläche F des Bildes, das zweite ist der räumliche Öffnungswinkel Ω des durch einen Punkt der Bildfläche hindurchgehenden Strahlenkegels. Daher erhält man:

$$I_\nu = 2\,\mathfrak{K}_\nu\, F\,\Omega, \tag{398}$$

und daraus mit Benutzung von (364) als Temperatur der Strahlung:

$$T = \frac{h\nu}{k} \cdot \frac{1}{\log\left(\frac{2h\nu^3 F\Omega}{c^2 I_\nu} + 1\right)}\,. \tag{399}$$

Wenn das betrachtete diathermane Medium nicht das Vakuum ist, sondern den Brechungsexponenten n besitzt, so tritt an die Stelle von (364) die allgemeinere Beziehung (396), und man erhält statt der letzten Gleichung:

$$T = \frac{h\nu}{k} \cdot \frac{1}{\log\left(\frac{2h\nu^3 F\Omega n^2}{c^2 I_\nu} + 1\right)}. \qquad (400)$$

Bei sichtbaren Strahlen wird man den Summanden 1 im Nenner meistens weglassen können.

§ 168. Die so berechnete Temperatur bleibt der betrachteten Strahlung so lange erhalten, als sie sich in dem diathermanen Medium ungestört fortpflanzt, auch wenn sie sich bis in beliebige Entfernungen und in beliebig große Räume ausbreitet. Denn wenn auch in größeren Entfernungen eine immer kleinere Energiemenge durch ein Flächenelement von bestimmter Größe hindurchstrahlt, so verteilt sich dieselbe dafür auf einen um so schmaleren, von dem Elemente ausgehenden Strahlenkegel, so daß der Wert von $\mathfrak{K}$ ganz ungeändert bleibt. Daher ist die freie Ausbreitung der Strahlung ein vollkommen reversibler Vorgang. Die Umkehrung desselben läßt sich etwa mit Hilfe eines passenden Hohlspiegels oder einer Sammellinse realisieren.

§ 169. Fragen wir nun weiter nach der Temperatur der Strahlung in den übrigen Medien, die zwischen den einzelnen brechenden oder spiegelnden Kugelflächen liegen. In jedem dieser Medien besitzt die Strahlung eine bestimmte Temperatur, die durch die letzte Formel gegeben ist, wenn man sie auf das von der Strahlung in diesem Medium erzeugte reelle oder virtuelle Bild bezieht.

Die Schwingungszahl ν der monochromatischen Strahlung ist selbstverständlich in allen Medien dieselbe; ferner ist nach den Gesetzen der geometrischen Optik das Produkt $n^2 F\Omega$ in allen Medien gleich. Wenn daher auch noch die Gesamtintensität der Strahlung I_ν bei der Brechung (oder Reflexion) an einer Fläche konstant bleibt, so bleibt auch T konstant, oder mit anderen Worten: Die Temperatur eines homozentrischen Strahlenbündels wird durch regelmäßige Brechung oder Reflexion nicht geändert, falls dabei kein merklicher Energieverlust der Strahlung

eintritt. Jede Schwächung der Gesamtintensität I_ν aber, durch Spaltung der Strahlung, sei es in zwei oder in viele verschiedene Richtungen, wie bei der diffusen Reflexion, führt zu einer Erniedrigung der Temperatur T des Strahlenbündels. Tatsächlich findet ja im allgemeinen bei jeder Brechung oder Reflexion ein bestimmter Energieverlust durch Reflexion oder Brechung, und mithin auch eine Temperaturerniedrigung statt. Hier kommt also der prinzipielle Unterschied scharf zur Geltung, den es macht, ob eine Strahlung lediglich durch freie Ausbreitung, oder ob sie durch Spaltung bez. Absorption geschwächt wird. Im ersten Fall bleibt die Temperatur konstant, im zweiten wird sie erniedrigt.[1]

§ 170. Nachdem die Gesetze der Emission eines schwarzen Körpers festgestellt sind, läßt sich mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes (48) das Emissionsvermögen E eines beliebigen Körpers berechnen, wenn sein Absorptionsvermögen A, bez. sein Reflexionsvermögen $1 - A$ bekannt ist. Bei Metallen gestaltet sich diese Berechnung besonders einfach für lange Wellen, nachdem E. Hagen und H. Rubens[2] experimentell gezeigt haben, daß das Reflexionsvermögen und überhaupt das ganze optische Verhalten der Metalle in dem genannten Spektralgebiete durch die einfachen Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes für homogene Leiter dargestellt wird und somit nur von der spezifischen Leitungsfähigkeit für stationäre galvanische Ströme abhängt. Daher läßt sich das Emissionsvermögen eines Metalls für lange Wellen vollständig ausdrücken durch seine galvanische Leitungsfähigkeit in Verbindung mit den Formeln für die schwarze Strahlung.[3]

§ 171. Der im vorstehenden entwickelten Ableitung des Gesetzes der normalen Energieverteilung liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit im Gibbsschen Phasenraume endlich ausgedehnt sind und daß weiter

---

[1] Deshalb ist aber doch die reguläre Brechung und Reflexion kein irreversibler Vorgang. Denn der gebrochene und der reflektierte Strahl sind miteinander kohärent, und die Entropie zweier kohärenter Strahlen ist nicht gleich der Summe der Entropien der Einzelstrahlen. Vgl. oben § 104. Dagegen gehört die Beugung zu den irreversibeln Vorgängen. M. Laue, Ann. d. Phys. **31**, p. 547, 1910.

[2] E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, p. 973, 1903.

[3] E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **17**, p. 960, 1905.

sämtliche in einem Elementargebiet liegenden Moleküle die nämliche, durch (324) bestimmte Energie besitzen. Die erste Voraussetzung ist eine unmittelbare Folge der Quantentheorie, die zweite Voraussetzung aber, welche die mittlere Energie mit den Einzelenergien identifiziert, erscheint von vornherein als eine zwar sehr einfache, aber doch willkürliche Hypothese; denn aus der mittleren Energie der Moleküle in einem Elementargebiet läßt sich noch nicht mit Sicherheit ableiten, wie die Energie auf die einzelnen Moleküle innerhalb des Gebiets verteilt ist. Jedoch hat sich diese, für die erste Fassung der Quantentheorie charakteristische Hypothese, die jedenfalls als die nächstliegende zu gelten hat, nicht nur bei vielen anschließenden Einzelfragen bisher ausgezeichnet bewährt, wie besonders in dem weiteren durch A. Einstein und durch N. Bohr bewirkten Ausbau der Quantentheorie zutage getreten ist, sondern sie kann auch, wie schon oben (§ 154) erwähnt wurde, als durch direkte Messungen gestützt gelten. Freilich stößt ihre weitere Durchführung bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse einstweilen noch auf recht ernste Schwierigkeiten.

Die Hauptschwierigkeit erwächst aus der Annahme einer sprungweisen Veränderlichkeit der Energie eines Moleküls von Elementargebiet zu Elementargebiet. Dieselbe bedingt, wie in § 157 auseinandergesetzt wurde, eine sprungweise Abgabe und Aufnahme von Energie durch Ausstrahlung und Einstrahlung. Nun ist es zwar wohl verständlich, daß ein Molekül, welches eine gewisse Menge Energie besitzt, davon plötzlich einen endlichen Betrag nach außen abgibt. Aber es widerspricht den Grundvoraussetzungen der Maxwellschen und überhaupt jeder Wellentheorie des Lichtes, anzunehmen, daß ein Molekül aus einer auffallenden Strahlung plötzlich ein bestimmtes, unter Umständen, wie wir sehen werden, recht großes Quantum Energie herausnimmt und bei sich behält. Denn das Molekül besitzt keineswegs die Fähigkeit, strahlende Energie aus der Umgebung, auch nicht aus der allernächsten, gewissermaßen anzusaugen, sondern es ist allein auf diejenige Energie angewiesen, welche nach den Gesetzen der Fortpflanzung des Lichtes, einschließlich der Beugung, die aber gerade bei kurzen Wellenlängen sehr gering ist, auf seine Wirkungssphäre auftrifft, ebenso wie ein lichtempfindendes Auge sich in bezug auf die Art und die Menge

der von ihm aufgenommenen Strahlung vollkommen rezeptiv verhält und nur durch Öffnung und Richtung der als Eingangspforte dienenden Pupille eine gewisse Regulierung vornehmen kann. Aber mehr Licht als auffällt kann unter keinen Umständen absorbiert werden.

§ 172. Betrachten wir nun einen einfachen zahlenmäßig zu prüfenden Fall, etwa einen einatomigen selektiv emittierenden und absorbierenden Dampf[1], der von einem parallelen Lichtbündel bestrahlt wird. Wenn die Dampfschicht hinreichend dick ist, wird das eindringende Licht sicherlich vollständig absorbiert werden. Nun wird die Absorption durch die Dampfatome bewirkt, und zwar absorbiert jedes einzelne Atom ebenso, als ob es ganz allein der Bestrahlung ausgesetzt wäre. Bezeichnet f den zur Strahlrichtung senkrecht genommenen Atomquerschnitt, der die ankommende Energie auffängt, $\Delta\nu$ die in Schwingungszahlen gemessene Breite des Spektralbezirks, in dem die Absorption stattfindet, so ist die gesamte in der Zeit τ auf das Atom auffallende absorbierbare Energie nach (13):

(401) $$2\tau f \Omega \mathfrak{K}_\nu \Delta\nu.$$

Hier läßt sich Ω, der Öffnungswinkel des auf einen Punkt des Atomquerschnitts treffenden Strahlenkegels, bestimmen, wenn man annimmt, daß die Strahlung von einer kleinen, glühenden Fläche Q herrührt und durch eine Linse von der Brennweite F parallel gemacht worden ist. Dann ist nämlich:

(402) $$\Omega = \frac{Q}{F^2}.$$

Die Helligkeit $\mathfrak{K}_\nu$ endlich ist durch die schwarze Temperatur T (§ 101) der Lichtquelle Q bestimmt und kann für sichtbare Strahlen der Formel des Wienschen Energieverteilungsgesetzes (378) entnommen werden.

Dann erhalten wir für die Zeit τ, welche vergeht, bis durch die auffallende Strahlung ein Energiequantum $h\nu$ an das Atom herangeschafft worden ist, aus (401):

(403) $$\tau = \frac{h\nu}{2 f \Omega \mathfrak{K} \Delta\nu} = \frac{F^2 c^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{2 f Q \cdot \nu^2 \cdot \Delta\nu}.$$

[1] z. B. Thalliumdampf, nach G. E. Gibson, Physikal. Zeitschr. 12, p. 1145, 1911.

Dies ergibt mit $f = 10^{-14}\,\mathrm{cm}^2$, $F = 10\,\mathrm{cm}$, $Q = 0{,}01\,\mathrm{cm}^2$, $\nu = \frac{c}{\lambda}$, $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}$ (grünes Licht), $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0{,}001$, $T = 2000$ (Auerbrenner) den Betrag:

$$\tau = 4200\ \mathrm{sec}.$$

Es ist schwer zu begreifen, wie das Atom es fertig bringt, sich plötzlich ein bestimmtes Energiequantum aus der auffallenden Strahlung anzueignen, wenn selbst bei restloser Aufspeicherung aller ankommenden Energiemengen über eine Stunde vergeht, bis der Betrag des Quantums sich angesammelt hat. Würde die Bestrahlung eine kürzere Zeit dauern, so würde ein volles Quantum überhaupt gar nicht zustande kommen.

Die vorstehende Betrachtung bezieht sich auf paralleles auffallendes Licht. Noch schwieriger wird die Sache, wenn die auffallenden Strahlen von einer Lichtquelle her divergieren. Denn da sich das Licht gleichmäßig nach allen Richtungen des Raumes ausbreitet, so wird die Strahlungsintensität mit der Entfernung von der Lichtquelle immer schwächer, und schließlich müßte unter allen Umständen die Strahlung ihre Fähigkeit, absorbiert zu werden, gänzlich verlieren, was allen bisherigen Erfahrungen widerspricht.

§ 173. Wir stehen also hier bezüglich der Ausbreitung eines emittierten Lichtquantums im freien Raum vor dem folgenden schweren Dilemma. Entweder erfolgt die Ausbreitung im Sinne der Maxwellschen Wellentheorie nach allen Richtungen, mit stetig fortschreitender Verdünnung der Energiedichte; dann ist in großen Entfernungen vom Emissionsort eine quantenmäßige Absorption unmöglich. Oder es erfolgt die Ausbreitung im Sinne der Newtonschen Emanationstheorie, so daß das emittierte Energiequantum beisammen bleibt und wie ein abgefeuertes Geschoß stets eine bestimmte Richtung innehält. Dann ist das Zustandekommen von Interferenzen zwischen verschiedenen Strahlen unverständlich, während doch die Tatsache und die Gesetzmäßigkeiten derartiger Interferenzen durch die große Lauesche Entdeckung auch für verhältnismäßig große Quantenbeträge vollkommen sichergestellt sind.

Auf welchem Boden und durch welche Kompromisse schließlich ein Ausgleich dieser beiden einander widersprechenden An-

schauungen künftig einmal zustande kommen wird, läßt sich heute noch nicht übersehen. Einstweilen scheint es mir noch nicht völlig ausgeschlossen zu sein, daß der Widerstreit sich doch noch durch näheres Eingehen auf die quantitativen Verhältnisse lösen lassen könnte. So hat erst kürzlich C. W. Oseen[1] darauf hingewiesen, daß auch nach der Maxwellschen Wellentheorie von einer punktförmigen Lichtquelle aus eine monochromatische Strahlung emittiert werden kann, die bis auf einen beliebig kleinen Bruchteil ihrer Energie ganz innerhalb eines beliebig schmalen Öffnungskegels verläuft.

---

[1] C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 69, p. 202, 1922.

Fünfter Abschnitt.

Absolute Entropie.

Erstes Kapitel. Reine Hohlraumstrahlung.

§ 174. Wenn wir zurückschauend den gesamten Inhalt der im vorigen Abschnitt zur Ableitung des Gesetzes der normalen Energieverteilung strahlender Wärme angestellten Untersuchungen überblicken, so werden wir den Eindruck erhalten, daß hier ein bestimmtes verhältnismäßig einfaches Resultat gewonnen wurde auf verschiedenartigen Wegen, deren jeder etwas Willkürliches an sich hat und außerdem ziemlich umständliche Betrachtungen und Rechnungen erfordert. Die Willkür ist freilich sachlich begründet in dem Umstand, daß nach § 135 eine rationelle Lösung der Aufgabe nicht möglich ist ohne die Einführung eines emittierenden und absorbierenden materiellen Körpers, und daß man daher von vornherein genötigt ist, unter unendlich vielen verschiedenen Arten solcher Körper irgendeine Auswahl zu treffen. Da nun aber die besonderen Eigenschaften des zur Betrachtung ausgewählten Körpers (Oszillator, Rotator, Bohrsches Atom) im resultierenden Strahlungsgesetz stets wieder verschwinden, so liegt doch die Frage nahe, ob es nicht einen Weg gibt, um zu dem einfachen Ausdruck des Strahlungsgesetzes zu gelangen, ohne daß man überhaupt ein willkürlich ausgewähltes materielles Gebilde als Zwischenglied in den Gedankengang einführt. Freilich dürfte man einer solchen direkten Ableitung nur eine formale Bedeutung beilegen; denn wir müssen nach § 27 daran festhalten, daß in einer Strahlung ohne

jede Materie die normale Energieverteilung physikalisch durch keine besondere Eigenschaft vor jeder anderen Energieverteilung ausgezeichnet ist, und werden daher die Frage, auf welche Weise, durch welche Prozesse und in welcher Zeit eine beliebig gegebene Energieverteilung in die normale übergeht, jetzt ganz ausschalten müssen. Aber es wäre doch schon viel gewonnen, wenn wir für die normale Energieverteilung strahlender Energie ein charakteristisches Merkmal aufstellen könnten, das unabhängig ist von jeder Bezugnahme auf materielle Körper, zumal dann die Willkür, die in der Bevorzugung eines bestimmten Körpers liegt, von vornherein in Wegfall käme.

Die aufgeworfene Frage deckt sich nach dem, was wir im § 92 sahen, mit der anderen, ob es möglich ist, den Ausdruck der Entropie einer reinen, von aller Materie entblößten, monochromatischen Hohlraumstrahlung als Funktion von Energie und Schwingungszahl direkt, d. h. ohne jede Bezugnahme auf Emissions- und Absorptionsvorgänge, abzuleiten. Daß dies in der Tat in verhältnismäßig einfacher Weise der Fall ist, werden wir im Verlauf dieses Kapitels erkennen.

§ 175. Die Beschränkung auf reine Hohlraumstrahlung bietet uns zunächst den großen Vorteil, daß wir für sie, wenigstens vom Standpunkt der Wellentheorie aus, die genauen Gesetze des zeitlichen Verlaufs kennen, nämlich die Maxwellschen Differentialgleichungen (52) für die Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen im reinen Vakuum. Was die Grenzbedingungen betrifft, so nehmen wir alle Wände des Hohlraums als metallisch spiegelnd an und haben daher die zur Wandfläche tangentiellen Komponenten der elektrischen Feldstärke gleich Null zu setzen. Da die Form des Hohlraums beliebig ist, so wählen wir die für unsere Betrachtungen bequemste aus, nämlich einen Würfel von der sehr großen (§ 2) Kantenlänge l.[1]

Legt man den Koordinatenanfangspunkt in eine Ecke des Würfels und die Koordinatenachsen in die anstoßenden Kanten, so wird ein in diesem Hohlraum möglicher elektromagnetischer Vorgang dargestellt durch das folgende System von Gleichungen:

[1] J. H. Jeans, Phil. Mag. 10, p. 91, 1905. Wegen anderer Formen des Hohlraums vgl. H. Weyl, Crelles Journ. 141, p. 163, 1912.

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(e_1\cos 2\pi\nu t + e_1'\sin 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{E}_y &= \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(e_2\cos 2\pi\nu t + e_2'\sin 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{E}_z &= \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(e_3\cos 2\pi\nu t + e_3'\sin 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{H}_x &= \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(h_1\sin 2\pi\nu t - h_1'\cos 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{H}_y &= \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(h_2\sin 2\pi\nu t - h_2'\cos 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{H}_z &= \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(h_3\sin 2\pi\nu t - h_3'\cos 2\pi\nu t),
\end{aligned}\right\}\quad(419)$$

wobei $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ irgend drei positive ganze Zahlen bedeuten. Die Grenzbedingungen sind in diesen Ausdrücken dadurch befriedigt, daß für die sechs Grenzflächen $x = 0$, $x = l$, $y = 0$, $y = l$, $z = 0$, $z = l$ die tangentiellen Komponenten der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ verschwinden. Die MAXWELLschen Feldgleichungen (52) werden ebenfalls, wie man durch Substitution erkennen kann, sämtlich befriedigt, wenn zwischen den Konstanten gewisse Beziehungen bestehen, welche sich alle in einen einzigen Satz zusammenfassen lassen: Bezeichnet man mit a eine gewisse positive Konstante, so bestehen zwischen den neun quadratisch angeordneten Größen:

$$\begin{matrix}
\frac{\mathfrak{a}c}{2l\nu} & \frac{\mathfrak{b}c}{2l\nu} & \frac{\mathfrak{c}c}{2l\nu}\\[1ex]
\frac{h_1}{a} & \frac{h_2}{a} & \frac{h_3}{a}\\[1ex]
\frac{e_1}{a} & \frac{e_2}{a} & \frac{e_3}{a}
\end{matrix}$$

alle diejenigen Relationen, welche die neun sogenannten „Richtungskosinus" zweier orthogonaler rechtshändiger Koordinatensysteme, d. h. die Kosinus der Winkel je zweier Achsen der beiden Systeme, erfüllen.

Daher ist die Summe der Quadrate der Glieder jeder Horizontalreihe oder jeder Vertikalreihe $= 1$, also z. B.

$$\frac{c^2}{4l^2\nu^2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2) = 1\,, \qquad (420)$$

$$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 = a^2 = e_1^2 + e_2^2 + e_3^2\,.$$

Ferner ist die Summe der Produkte entsprechender Glieder in je zwei Parallelreihen gleich Null. Also z. B.

$$\mathfrak{a} e_1 + \mathfrak{b} e_2 + \mathfrak{c} e_3 = 0, \tag{421}$$
$$\mathfrak{a} h_1 + \mathfrak{b} h_2 + \mathfrak{c} h_3 = 0.$$

Ferner gelten Relationen von der Form:

$$\frac{h_1}{\mathfrak{a}} = \frac{e_2}{\mathfrak{a}} \cdot \frac{\mathfrak{c}\, c}{2 l \nu} - \frac{e_3}{\mathfrak{a}} \cdot \frac{\mathfrak{b}\, c}{2 l \nu},$$

also:

$$h_1 = \frac{c}{2 l \nu} (\mathfrak{c} e_2 - \mathfrak{b} e_3), \text{ usw.} \tag{422}$$

Wenn die ganzen Zahlen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ gegeben sind, so ist nach (420) die Schwingungszahl ν unmittelbar dadurch bestimmt. Dann lassen sich von den sechs Größen e_1, e_2, e_3, h_1, h_2, h_3 nur noch zwei beliebig wählen, die übrigen sind dann eindeutig, und zwar linear und homogen, durch sie bestimmt. Nimmt man z. B. e_1 und e_2 willkürlich an, so berechnet sich e_3 aus (421) und dann folgen die Werte von h_1, h_2, h_3 aus den Relationen von der Form (422). Zwischen den gestrichenen Konstanten e_1', e_2', e_3', h_1', h_2', h_3' bestehen genau dieselben Beziehungen wie zwischen den ungestrichenen, von denen sie ihrerseits ganz unabhängig sind. Daher lassen sich auch von ihnen noch zwei beliebig wählen, etwa h_1' und h_2', so daß von allen in den obigen Gleichungen vorkommenden Konstanten bei gegebenen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ noch vier Konstante unbestimmt bleiben. Bildet man nun für jedes beliebige Zahlensystem $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ Ausdrücke von der Form (419) und summiert die entsprechenden Feldkomponenten, so erhält man wiederum eine Lösung der Maxwellschen Feldgleichungen und Grenzbedingungen, welche aber nun so allgemein ist, daß sie jeden beliebigen in dem betrachteten Hohlwürfel möglichen elektromagnetischen Vorgang darzustellen vermag. Denn über die in den einzelnen partikulären Lösungen unbestimmt gebliebenen Konstanten e_1, e_2, h_1', h_2' kann immer so verfügt werden, daß der Vorgang jedem beliebigen Anfangszustand ($t = 0$) angepaßt werden kann.

§ 176. Da wir angenommen haben, daß der Hohlraum gar keine Materie enthält, so ist der Strahlungsvorgang bei gegebenem Anfangszustand in allen seinen Einzelheiten eindeutig bestimmt. Er zerfällt in eine Reihe von stehenden Schwingungen, deren jede durch eine der betrachteten partikulären Lösungen

dargestellt wird, und die vollständig unabhängig voneinander verlaufen. Von Irreversibilität kann also hierbei keine Rede sein, und daher auch nicht von der Tendenz zu einem Ausgleich der auf die einzelnen Partialschwingungen entfallenden Teilenergien. Dennoch wollen wir, wie in § 174 ausgeführt wurde, nach der Entropie der Strahlung und nach ihrer normalen Energieverteilung fragen, indem wir das Recht zu dieser Frage aus dem Umstand schöpfen, daß die normale Energieverteilung ganz unabhängig ist von der Anzahl und Beschaffenheit etwa früher anwesender und nachher wieder beseitigter emittierender und absorbierender Moleküle.

Am einfachsten gestaltet sich die Behandlung des Falles, wenn man sich auf den Standpunkt der klassischen Theorie stellt. Denn dann läßt sich der Satz von der Gleichverteilung der Energie (§ 140) benutzen, wonach auf jede Variable, welche quadratisch in den Ausdruck der Energie der Hohlraumstrahlung eingeht, bei der normalen Energieverteilung der Energiebetrag $\frac{kT}{2}$ trifft. Nun ist die ganze Energie der Hohlraumstrahlung gleich der Summe der Energien aller in ihr enthaltenen, durch je ein Wertsystem der ganzen Zahlen $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$, bestimmten stehenden Schwingungen, und die Energie einer einzelnen stehenden Schwingung hängt quadratisch ab von den 12 Größen e und h, die sich aber, wie wir gesehen haben, auf 4 voneinander unabhängige Größen reduzieren.

Folglich ist für die ganze Hohlraumstrahlung die Anzahl der unabhängigen Zustandsvariablen viermal so groß als die Anzahl der möglichen Wertensysteme der positiven ganzen Zahlen $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$.

Wir wollen nun die Anzahl der möglichen Wertensysteme $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ berechnen, welche den Schwingungen innerhalb eines bestimmten kleinen Spektralbezirks, etwa zwischen den Schwingungszahlen ν und $\nu + d\nu$, entsprechen. Nach (420) genügen diese Wertensysteme den Ungleichungen:

$$\left(\frac{2l\nu}{c}\right)^2 < \mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2 < \left(\frac{2l(\nu + d\nu)}{c}\right)^2, \qquad (423)$$

wobei nicht nur $\frac{2l\nu}{c}$, sondern auch $\frac{2l\,d\nu}{c}$ als große Zahl zu denken ist. Versinnlichen wir uns jedes Wertensystem der $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$

durch einen Punkt, indem wir die Werte der positiven ganzen Zahlen $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ als Koordinaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auffassen, so erfüllen die so erhaltenen Punkte einen Oktanten des unendlichen Raumes, und die Bedingung (423) ist gleichbedeutend mit der, daß die Entfernung eines dieser Punkte vom Anfangspunkt der Koordinaten zwischen den Werten $\frac{2\,l\,\nu}{c}$ und $\frac{2\,l(\nu + d\,\nu)}{c}$ liegt. Die gesuchte Zahl ist daher gleich der Zahl der Punkte, welche zwischen den beiden Kugelflächenoktanten gelegen sind, die den Radien $\frac{2\,l\,\nu}{c}$ und $\frac{2\,l(\nu + d\,\nu)}{c}$ entsprechen. Da nun jedem Punkt ein Würfel vom Volumen 1 entspricht, und umgekehrt, so ist jene Zahl einfach gleich dem Volumen der genannten Kugelschicht, also gleich:

$$\frac{1}{8} \cdot 4\,\pi \left(\frac{2\,l\,\nu}{c}\right)^2 \cdot \frac{2\,l\,d\,\nu}{c} = \frac{4\,\pi\,l^3\,\nu^2\,d\,\nu}{c^3} \tag{424}$$

und die Anzahl der entsprechenden unabhängigen Zustandsvariabeln gleich dem Vierfachen davon:

$$\frac{16\,\pi\,l^3\,\nu^2\,d\,\nu}{c^3}.$$

Nach dem Satz der Gleichverteilung der Energie trifft im Normalzustand auf jede dieser Variabeln der Energiebetrag $\frac{k\,T}{2}$, also ist die ganze in dem Spektralintervall zwischen ν und $\nu + d\,\nu$ enthaltene Energie der Hohlraumstrahlung:

$$\frac{16\,\pi\,l^3\,\nu^2\,d\,\nu}{c^3} \cdot \frac{k\,T}{2} = \mathfrak{u}_\nu\,d\,\nu \cdot l^3, \tag{425}$$

woraus gerade die Beziehung (374) resultiert, — ein weiterer interessanter Beleg für den von uns schon im § 147 festgestellten Satz, daß die klassische Theorie mit Notwendigkeit zum Rayleighschen Strahlungsgesetz führt.

§ 177. Nach diesem aus dem Früheren vorauszusehenden Resultat wollen wir nun versuchen, die Quantentheorie auf die vorliegende Hohlraumstrahlung anzuwenden. Die Durchführung einer derartigen Betrachtung wird ermöglicht durch den Gedanken, die Vorgänge der Hohlraumstrahlung zu identifizieren mit den Vorgängen in einem System von gewissen idealen geradlinigen Oszillatoren von derselben Art, wie wir sie oben im

§ 136 eingeführt haben.[1] Am direktesten gestaltet sich diese Reduktion, wenn wir die Feldstärken einer stehenden Schwingung statt durch (419) durch folgende Gleichungen ausdrücken[2]:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(\alpha\varphi+\alpha'\varphi'),\\
\mathfrak{E}_y &= \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(\beta\varphi+\beta'\varphi'),\\
\mathfrak{E}_z &= \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(\gamma\varphi+\gamma'\varphi'),\\
\mathfrak{H}_x &= \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(\alpha'\dot{\varphi}-\alpha\dot{\varphi}')\cdot\frac{1}{2\pi\nu},\\
\mathfrak{H}_y &= \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(\beta'\dot{\varphi}-\beta\dot{\varphi}')\cdot\frac{1}{2\pi\nu},\\
\mathfrak{H}_z &= \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l}\cdot\cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l}\cdot\sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}\cdot(\gamma'\dot{\varphi}-\gamma\dot{\varphi}')\cdot\frac{1}{2\pi\nu}.
\end{aligned}\right\}\quad(426)$$

Hier bedeuten φ und φ' zwei Funktionen der Zeit t, dagegen ν, $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$ gewisse Konstante, die mit $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ variieren. Die Grenzbedingungen werden durch (426) identisch befriedigt, die Differentialgleichungen (52) immer dann, wenn erstens die neun Größen:

$$\begin{matrix}
\frac{\mathfrak{a}c}{2l\nu} & \frac{\mathfrak{b}c}{2l\nu} & \frac{\mathfrak{c}c}{2l\nu}\\
\alpha & \beta & \gamma\\
\alpha' & \beta' & \gamma'
\end{matrix}$$

alle Relationen der neun Richtungskosinus zweier orthogonaler rechtshändiger Koordinatensysteme erfüllen, und wenn zweitens die Funktionen φ und φ' den Differentialgleichungen genügen:

$$\left.\begin{aligned}
\ddot{\varphi}+4\pi^2\nu^2\varphi &= 0\\
\ddot{\varphi}'+4\pi^2\nu^2\varphi' &= 0.
\end{aligned}\right\}\quad(427)$$

Das sind genau die Schwingungsgleichungen (216) zweier voneinander unabhängiger geradliniger Oszillatoren mit der Schwingungszahl ν. Man sieht also, daß durch das Gleichungssystem (426) die den Werten $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ entsprechende stehende Schwingung der Hohlraumstrahlung gewissermaßen abgebildet wird auf die Schwingungen zweier Oszillatoren, deren Schwingungszahl ν durch

[1] P. Debye, Ann. d. Phys. 33, p. 1427, 1910.

[2] H. A. Lorentz, Théorie du Rayonnement, Paris 1912, p. 23. A. Rubinowicz, Phys. Zeitschr. 18, p. 96, 1917.

(420) bestimmt ist. Damit jedem Zustand der Strahlung ein ganz bestimmter Zustand der beiden Oszillatoren entspricht, und umgekehrt, sind die sechs Richtungscos $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$ ein für allemal festzulegen. Denn, wie wir aus § 175 wissen, hängt der Verlauf der stehenden Schwingung von 4 unabhängigen Konstanten ab, und gerade 4 Konstante sind es auch, welche die Bewegungen der beiden Oszillatoren bestimmen, nämlich die beiden Anfangslagen und die beiden Anfangsgeschwindigkeiten. Da das nämliche für jedes Wertensystem $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ gilt, so sind somit alle Strahlungsvorgänge, die sich innerhalb des ganzen unendlich kleinen Spektralintervalls zwischen den Schwingungszahlen ν und $\nu + d\nu$ abspielen, nach (424) zurückgeführt auf die Schwingungen eines Systems von

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi l^3 \nu^2 d\nu}{c^3} \tag{428}$$

geradlinigen Oszillatoren von der Schwingungszahl ν, und nach dem schon in § 128 in anderem Zusammenhang benutzten Grundsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist die Wahrscheinlichkeit irgendeines Zustandes der monochromatischen Hohlraumstrahlung gleich der Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Zustandes der Oszillatoren.

§ 178. Da durch die Wahrscheinlichkeit die Entropie bedingt wird, so erhalten wir hiermit die Möglichkeit, die Entropie der monochromatischen Hohlraumstrahlung und somit alle ihre übrigen thermodynamischen Eigenschaften zu berechnen. Wir brauchen nur die Hohlraumstrahlung ersetzt zu denken durch die ihr entsprechende Anzahl von Oszillatoren.

Nun ist die charakteristische thermodynamische Funktion Ψ eines Systems von N solchen Oszillatoren bestimmt durch (190), wo ε_n die mittlere Energie eines Oszillators im Elementargebiet n bezeichnet. Dies ergibt nach (223b):

$$\Psi = Nk \log \sum e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = -Nk \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right). \tag{429}$$

Daraus nach (191) die Energie des Systems:

$$E = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = N \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{430}$$

Setzt man hierin für N den oben gefundenen Wert (428), und identifiziert dann den Ausdruck von E mit der in dem Hohlwürfel enthaltenen Energie $l^3 \cdot \mathfrak{u}_\nu \cdot d\nu$ der monochromatischen Strahlung, so resultiert für $\mathfrak{u}_\nu$ gerade die Strahlungsdichte (365) des bekannten Gesetzes der normalen Energieverteilung, welches also durch die hier ausgeführte Rechnung eine überaus einfache Ableitung erfahren hat.

Zweites Kapitel. Materieller Körper.

§ 179. Im zweiten Kapitel des dritten Abschnittes haben wir (§ 132) das Zustandsintegral und damit die thermodynamischen Funktionen eines idealen einatomigen Gases berechnet und gesehen, wie daraus die Zustandsgleichung und die spezifische Wärme des Gases abgeleitet werden kann. Aber in dem Ausdruck des Zustandsintegrals blieb eine multiplikative Konstante H, und daher in dem Ausdruck der Entropie eine additive Konstante unbestimmt, die zwar auf die Zustandsgleichung und auf die spezifische Wärme keinen Einfluß hat, aber für das chemische Verhalten des Gases und für das Gesetz seines Sättigungsdruckes von charakteristischer Bedeutung ist. Man kann diese Konstante finden durch die Untersuchung der Bedingungen des Gleichgewichts bei der Berührung des Gases mit seinem Kondensat, wenn die Temperatur so tief ist, daß das gesättigte Gas wegen seiner geringen Dichte sich im idealen Zustand befindet.[1] Man kann aber auch direkter — und diesen Weg wollen wir hier benutzen — die absolute Entropie des Gases durch Berechnung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit finden, ohne auf einen anderen Aggregatzustand oder eine andere chemische Modifikation des Gases einzugehen.

Zwar führt dasjenige Verfahren, welches sich als das nächstliegende und kürzeste darbietet, nämlich die direkte Benutzung des Ausdruckes (201) des Zustandsintegrals, nicht zu dem gewünschten Ziele, wie wir uns zunächst überzeugen wollen. Die Größe H bedeutet darin das Elementargebiet eines Atoms in

---

[1] O. Stern, Phys. Zeitschr. **14**, p. 629, 1913; Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, p. 66, 1919. H. Tetrode, Ber. d. Akad. d. Wiss. v. Amsterdam v. 27. Februar und 27. März 1915. Vol. XVII.

dessen 6-dimensionalem Phasenraum. Da das Atom 3 Freiheitsgrade hat, so wird man setzen: $H = h^3$, und erhält dann aus (202) als Zustandsintegral:

$$\sum = \frac{V}{h^3} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} (2\pi m k T)^{3/2}, \tag{431}$$

welchem nach (203) die freie Energie entspricht:

$$F = -kNT \log\left\{\frac{V}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2}\right\} + N\varepsilon_0. \tag{432}$$

Diese Ausdrücke für das Zustandsintegral und für die freie Energie beziehen sich nun aber keineswegs auf ein System von N in einem Volumen V eingeschlossenen Gasatomen, sondern sie gelten, wie die nähere, an der Hand der Ableitung im ersten Kapitel des dritten Abschnitts angestellte Überlegung lehrt, für ein System von N voneinander vollständig getrennten Gasatomen, deren jedes für sich ganz allein in einem besonderen Raume vom Volumen V herumfliegt. Das ist offenbar ein ganz anderes System als das vorliegende.

Nun würde allerdings nichts hindern, allen N Atomen ein gemeinsames Volumen V zu geben, aber dann müßten die Atome individuell voneinander unterschieden werden können; mit anderen Worten: Die Ausdrücke (431) und (432) gelten auch für N Atome in einem gemeinsamen Volumen V, vorausgesetzt, daß diese Atome, trotz ihrer gleichen Masse, alle verschiedenartig sind, — ein System, welches ebenfalls etwas ganz anderes darstellt als ein Gas mit N gleichartigen Atomen, und von dem auch keine direkte Brücke zu letzterem hinüberführt.

Den Grund dieses Mißerfolges müssen wir offenbar in dem Umstand erblicken, daß bei der angestellten Berechnung die N Atome unabhängiger voneinander angenommen wurden, als sie es tatsächlich in einem Gase sind, wo sie bei ihren Bewegungen ihre Plätze austauschen und sich gegenseitig so vollständig ersetzen können, daß die einzelnen nachher gar nicht wiederzuerkennen sind. Will man diesem Umstand der vollständigen Austauschmöglichkeit gebührend Rechnung tragen, so bleibt nichts übrig, als die ganze Aufgabe von einem anderen, umfassenderen Standpunkt aus anzugreifen, und ein solcher bietet sich dar, wenn man das ganze Gas als ein einziges Gebilde, als ein einziges „Molekül" mit $3N$ Freiheitsgraden betrachtet,

— eine Auffassung, die sich schon bei BOLTZMANN gelegentlich findet, die aber namentlich von J. W. GIBBS[1] weiter ausgebildet worden ist.

§ 180. Wir denken uns also nun das Gas als ein einziges Gebilde von $3N$ Freiheitsgraden, dessen Zustand mithin durch einen Punkt in einem $6N$-dimensionalen Phasenraum dargestellt wird. Dann ist vor allem zu beachten, daß ein solches Gebilde von sehr vielen Freiheitsgraden sich nicht nur quantitativ, sondern in gewisser Hinsicht auch qualitativ von den bisher betrachteten Gebilden mit wenigen Freiheitsgraden unterscheidet. Denn bei den letzteren setzten wir stets voraus, daß innerhalb eines einzelnen Gebildes alle Vorgänge genau kontrolliert werden können und sich ganz nach den Gesetzen der klassischen Dynamik abspielen. Bei den $3N$ Freiheitsgraden dagegen fällt die Möglichkeit einer genauen Kontrolle aller einzelnen Vorgänge fort, auch werden außer den klassischen Gesetzen im allgemeinen auch Quantenwirkungen eine Rolle spielen können. Damit hängt dann weiter zusammen, daß man bei einem Gebilde mit sehr vielen Freiheitsgraden von einem statistischen Gleichgewicht und von einer Temperatur sprechen kann, während dies bei einem einzelnen Molekül mit wenig Freiheitsgraden (Oszillator, Rotator) offenbar gar keinen Sinn hat.

Gerade dieser letzte Umstand eröffnet nun aber eine überaus bequeme Methode, um trotz der Kompliziertheit des betrachteten Objekts zu einer vollständigen Lösung der Aufgabe zu gelangen. Wenn wir nämlich jetzt ein ganzes System von außerordentlich vielen, etwa $\mathfrak{N}$, vollständig gleichartigen Gebilden von je $3N$ Freiheitsgraden ins Auge fassen, indem wir uns etwa von dem vorliegenden Gas $\mathfrak{N}$ ganz gleiche Exemplare oder Modelle nebeneinander gruppiert denken und genau nach dem bisher stets benutzten Verfahren das statistische Gleichgewicht zwischen allen diesen Gebilden bei einer bestimmten gegebenen Temperatur ins Auge fassen, so befindet sich dabei die ungeheure Mehrzahl aller Gebilde des Systems, jedes für sich, im statistischen Gleichgewicht, bei der nämlichen Temperatur (vgl. § 116). Daher ist dann auch die Entropie und die freie Energie

[1] J. W. GIBBS, Elementary Principles in Statistical Mechanics, 1902. Deutsch von E. ZERMELO, Leipzig, J. A. Barth.

eines einzelnen Gebildes im statistischen Gleichgewicht einfach gleich der mittleren Entropie bzw. der mittleren freien Energie aller $\mathfrak{N}$ Gebilde des ganzen Systems. Nun wird die freie Energie des ganzen Systems dargestellt durch (189), wenn man darin $\mathfrak{N}$ statt N setzt; folglich ist die freie Energie eines einzelnen Gebildes, die wir jetzt mit F bezeichnen wollen (während wir früher diese Bezeichnung für ein ganzes System von Molekülen verwendet hatten), im statistischen Gleichgewicht bei der Temperatur T:

$$F = -kT \log \sum e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{433}$$

Hier bedeutet E_n die mittlere Energie eines Gebildes im Elementargebiet n, und die Summation ist über alle Elementargebiete des Phasenraums, also im Fall eines Gases von N Atomen über einen $6N$-dimensionalen Phasenraum zu erstrecken.

Aus dem Ausdruck der freien Energie ergibt sich dann unmittelbar nach (191) und (192) die Energie und die Entropie des Gebildes als Funktion der Temperatur, und damit das ganze thermodynamische Verhalten.

§ 181. Die neue Methode läßt sich selbstverständlich auf jeden beliebigen materiellen Körper anwenden. Ehe wir sie, als erstes Beispiel, zur Berechnung der absoluten Energie eines Gases verwerten, wollen wir, um ihre Brauchbarkeit zu prüfen, sie auf einen bekannten schon früher behandelten Fall anwenden und das Resultat mit dem damals erhaltenen vergleichen. Das Gebilde bestehe aus einer großen Zahl N voneinander getrennter vollkommen gleichartiger ruhender Moleküle mit je einem Freiheitsgrad (Oszillatoren, Rotatoren). Dann wird die freie Energie F nach der früheren Methode durch (189), nach der neuen durch (433) gegeben. Es ist lehrreich, den formalen Unterschied der beiden Formeln zu überdenken. Der Faktor N in (189) fehlt in (433); dafür bezieht sich der Energieausdruck im Exponenten von (433) auf das ganze Gebilde, der im Exponenten von (189) dagegen nur auf ein einzelnes Molekül. Daß diese beiden Unterschiede sich gegenseitig vollständig kompensieren, wird sogleich aus der Durchführung der Berechnung des Ausdrucks (433) erhellen.

Die Energie des Gebildes von N Molekülen in irgendeinem

Zustand ist gleich der Summe der Energien der einzelnen Moleküle:

$$E = \varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' + \ldots, \tag{434}$$

und da die Moleküle voneinander unabhängig sind, so besteht ein Elementargebiet im $2N$-dimensionalen Phasenraum des Gebildes aus einer Kombination von Elementargebieten der einzelnen Moleküle, so daß zu setzen ist:

$$E_n = \varepsilon_p{}' + \varepsilon_q{}'' + \varepsilon_r{}''' + \ldots, \tag{435}$$

wo $p, q, r, \ldots$ die Ordnungszahlen derjenigen Elementargebiete der einzelnen Moleküle in ihren zweidimensionalen Phasenräumen bezeichnen, welche das Elementargebiet n des ganzen Gebildes in seinem $2N$-dimensionalen Phasenraum bilden. Daraus folgt:

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_p'}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_q''}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_r'''}{kT}} \ldots \tag{436}$$

Nun ist die Summation in der Zustandssumme von (433) über alle Kombinationen der N ganzen Zahlen $p, q, r, \ldots$, also für jede einzelne dieser Zahlen von 0 bis ∞ zu erstrecken; und da die Zahlen unabhängig voneinander sind, so verwandelt sich die Summe in das Produkt:

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_p'}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_q''}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_r'''}{kT}} \ldots, \tag{437}$$

welches, da die N Faktoren alle einander gleich sind, auch in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\left(\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}\right)^N. \tag{438}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Zustandssumme von (433) ein, so resultiert genau der bekannte Wert (189) der freien Energie, und damit ist die vollständige Übereinstimmung der beiden Berechnungsarten nachgewiesen.

§ 182. Jetzt gehen wir weiter zur Berechnung der freien Energie eines idealen Gases mit N gleichartigen Atomen. Dieselbe gestaltet sich natürlich ganz analog der im vorigen Paragraphen durchgeführten, mit der Maßgabe, daß wegen des

idealen Zustandes die Zustandssumme in (433) sich in ein Zustandsintegral verwandelt, und daß daher die mittlere Energie eines Elementargebiets im Phasenraum ersetzt werden kann durch die Energie irgendeines Punktes in dem betreffenden Elementargebiet. Doch ist dabei, im Gegensatz gegen den im vorigen Paragraphen behandelten Fall der Oszillatoren oder Rotatoren, ein wesentlicher Umstand zu beachten. Die Summation von (436) ist, nach der zu (433) gemachten Vorschrift, über alle Elementargebiete oder alle Punkte des $6N$-dimensionalen Phasenraumes des Gases zu erstrecken, aber selbstverständlich über jedes Elementargebiet oder jeden Punkt nur einmal. Wenn man nun in dem Produkt (437) die Summation für jeden einzelnen Faktor, also für jedes einzelne Atom, über sämtliche Punkte seines 6-dimensionalen Phasenraumes, wie früher in (201), ausführt, so ergeben zwei Kombinationen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß irgendwelche Atome ihre Zustände vertauscht haben, einen und denselben Punkt in dem $6N$-dimensionalen Phasenraum des Gases. Denn da die Atome alle gleichartig sind, so sind zwei Zustände des Gasmodells, welche sich nur durch Orts- und Geschwindigkeitswechsel zweier oder mehrerer Atome unterscheiden, in physikalischer Hinsicht vollkommen identisch.

Man beachte den grundsätzlichen Unterschied gegen den früher behandelten Fall von Oszillatoren oder Rotatoren. Dort waren die Moleküle vollständig voneinander getrennt, jedes hatte seinen bestimmten dauernden Platz, und wenn zwei Moleküle ihre Energien austauschten, so ergab dies eine neue physikalisch wohl charakterisierte Komplexion. Auch hier beruht natürlich die Berechnung der Wahrscheinlichkeit und der Entropie im Grunde auf der Abzählung von verschiedenen Komplexionen, d. h. verschiedenen individuellen Zuordnungen einer großen Anzahl gleichartiger Gebilde zu einer Anzahl von Zustandsgebieten (§ 123). Die Gebilde aber, die hier individuell unterschieden werden, sind die Gasmodelle, nicht die Atome eines einzelnen Modells. Die Frage, ob die Atome gleichartig oder verschiedenartig sind, berührt nur die Beschaffenheit eines einzelnen Gebildes und hat mit der Art der Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustandes des ganzen Gebildesystems nichts zu tun. Wenn in einem Gasmodell mit gleichartigen

Atomen die Lagen und Geschwindigkeiten aller Atome gegeben sind, so ist sein physikalischer Zustand bestimmt, und es gibt in der ganzen Natur kein Mittel, an ihm noch weitere Besonderheiten zu unterscheiden.

Aus dieser Überlegung folgt, daß, wenn man in dem Produkt (437) die Summation für jedes einzelne Atom über sämtliche Punkte seines 6-dimensionalen Phasenraumes ausführt und dann die einzelnen Glieder der so erhaltenen N Summen miteinander multipliziert, alle dabei entstehenden Produkte, welche sich nur durch Permutation der Ordnungszahlen $p, q, r, \ldots$ unterscheiden, durch ein einziges zu ersetzen sind, oder daß ihre Summe noch durch ihre Anzahl zu dividieren ist. Nun lassen die N Ordnungszahlen $p, q, r, \ldots N!$ Permutationen zu; denn die Fälle, daß zwei oder mehrere Ordnungszahlen einander gleich sind, kommen wegen ihrer verhältnismäßigen Seltenheit nicht in Betracht. Folglich hat man, um jeden Punkt des $6N$-dimensionalen Phasenraumes nur ein einziges Mal zu erhalten, das Produkt (437) oder die ihm gleiche Potenz (438) noch mit $N!$ zu dividieren, eine Operation, die natürlich nicht auf eine nachträgliche Abänderung der Gleichung (433) hinausläuft, sondern die umgekehrt gerade durch (433) gefordert wird, weil man, statt über alle verschiedenen Elementargebiete des betrachteten Gebildes, nämlich des Gasmodells, zu summieren, über alle Elementargebiete jedes einzelnen Atoms summiert hat.

Dann ergibt sich aus (433) der Ausdruck der freien Energie, welcher mit Benutzung der STIRLINGschen Formel (171) geschrieben werden kann:

$$F = -kTN \cdot \left(\log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - \log \frac{N}{e}\right). \qquad (439)$$

Die Ausführung der Summation bzw. Integration vollzieht sich genau ebenso wie in § 179 und liefert für das Zustandsintegral wieder den Ausdruck (431), also für die freie Energie des Gases:

$$F = -kNT \cdot \log \left\{\frac{eV}{h^3 N}(2\pi m k T)^{3/2}\right\} + N\varepsilon_0. \qquad (440)$$

Hätten wir die Division mit $N!$ nicht vorgenommen, so würden wir für die freie Energie statt (440) wieder den früheren Ausdruck (432) gefunden haben, in voller Bestätigung der schon damals gewonnenen Erkenntnis, daß dieser Ausdruck nur dann

Gültigkeit besitzt, wenn alle Atome des Gases individuell verschieden sind.

§ 183. Bevor wir das letzte Resultat weiter verwerten, wollen wir auch noch die freie Energie für ein ideales Gas berechnen, welches nicht aus N lauter gleichartigen Atomen besteht, sondern eine Mischung von N_1 Atomen einer gewissen Art, N_2 Atomen einer anderen Art, N_3 Atomen einer dritten Art usw. darstellt. Die Gesamtzahl aller Atome sei wieder N. Die Ausführung der Rechnung kann ganz auf dem vorhin geschilderten Wege erfolgen. Man hat nur zu bedenken, daß jetzt in dem N-gliedrigen Produkt (437) N_1 Faktoren sich auf die Atome der ersten Gasart, N_2 Faktoren auf die der zweiten Gasart usw. beziehen, und daß daher die Potenz (438) zu ersetzen ist durch ein Produkt von Potenzen mit den Exponenten $N_1, N_2, N_3, \ldots$ Dieses Produkt ist dann noch mit

$$N_1!\, N_2!\, N_3! \ldots$$

zu dividieren, da eine Permutation zweier gleichartiger Atome keine Änderung des Phasenpunktes in dem $6N$-dimensionalen Phasenraum des Gasgemisches bedingt. So gelangt man wieder mittels (433) zu dem Ausdruck der freien Energie:

$$(441) \qquad F = \sum \left(- k N_1 T \cdot \log \left\{ \frac{e V}{h^3 N_1} 2 \pi m_1 k T)^{3/2} \right\} + N_1 \varepsilon_1 \right),$$

wo die Summation über alle Gasarten zu erstrecken ist. ε_1 bedeutet hier die innere Energie eines ruhenden Atoms der ersten Gasart. Durch diese Gleichung wird der in der Thermodynamik bekannte Satz ausgesprochen, daß die freie Energie und ebenso die Entropie eines Gemisches idealer Gase gleich ist der Summe der freien Energien bzw. Entropien aller einzelnen Gasarten, wenn jedes Einzelgas für sich allein bei der nämlichen Temperatur das ganze Volumen des Gemisches einnehmend gedacht wird.

An den Ausdruck der freien Energie schließen sich nach § 127 sogleich auch diejenigen für die übrigen thermodynamischen Funktionen eines Gasgemisches. So z. B. erhalten wir für die Entropie:

$$(442) \qquad S = - \frac{\partial F}{\partial T} = \sum k N_1 \log \left\{ \frac{e^{5/2} V}{h^3 N_1} (2 \pi m_1 k T)^{3/2} \right\},$$

für die Energie:

$$(443) \qquad E = F + T S = \sum N_1 \left(\tfrac{3}{2} k T + \varepsilon_1 \right),$$

für den Druck:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kT}{V} \sum N_1 . \tag{444}$$

§ 184. Wie schon oben erwähnt, kann die Formel (433) für die freie Energie auch auf einen beliebigen materiellen Körper Anwendung finden und stellt somit eine allgemeine Lösung der Aufgabe dar, die absolute Entropie eines Körpers anzugeben. Voraussetzung dabei ist freilich die Kenntnis der Energie des Körpers in allen seinen quantentheoretisch möglichen Zuständen. Berechnen wir jetzt als ein weiteres Beispiel die Entropie und die übrigen thermodynamischen Funktionen eines chemisch homogenen festen Körpers, bestehend aus N gleichartigen Atomen. Zur Aufstellung des Ausdrucks für die Energie des Körpers als Funktion der Koordinaten seines Phasenraumes bedarf es einer Annahme über die Kräfte, mit welchen die Atome aufeinander wirken. Wir wollen voraussetzen, daß die Atome, wenigstens in ihrer weit überwiegenden Mehrzahl, kleine Schwingungen um feste Gleichgewichtslagen ausführen. Nennen wir die Komponenten der Verschiebung eines Atoms aus seiner Gleichgewichtslage ξ, η, ζ, so ist dann die gesamte Energie des Körpers:

$$E = U + L, \tag{445}$$

wo U, die potentielle Energie, eine homogene quadratische Funktion der $3N$ Koordinaten ξ, η, ζ und L, die kinetische Energie, eine rein quadratische Funktion der $3N$ Geschwindigkeitskomponenten $\dot{\xi}$, $\dot{\eta}$, $\dot{\zeta}$ darstellt.

Nun kann man durch Einführung von $3N$ passend gewählten homogenen linearen Funktionen φ', φ'', φ''',... der $3N$ Koordinaten ξ, η, ζ es stets erreichen, daß beide Funktionen, U und L, ausgedrückt in den Koordinaten φ', φ'', ... und ihren Ableitungen $\dot{\varphi}'$, $\dot{\varphi}''$,..., rein quadratisch werden, und daß daher die gesamte Energie E sich darstellt als die Summe von $3N$ Ausdrücken von der Form (218):

$$E = \varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' + \ldots, \tag{446}$$

wo ε' rein quadratisch ist in bezug auf φ' und $\dot{\varphi}'$, usw.

Mit anderen Worten: Die Bewegungen der $3N$ Atome lassen sich auffassen als die Superposition der Schwingungen von $3N$ unabhängig voneinander schwingenden geradlinigen Oszillatoren

von bestimmten Perioden. Eine partikuläre Lösung der Bewegungsgleichungen ist z. B. $\varepsilon' = \text{const}$, $\varepsilon'' = 0$, $\varepsilon''' = 0, \ldots$ Dabei schwingen sämtliche N Atome mit einer bestimmten Periode und mit der nämlichen Phase. Diese partikuläre Lösung entspricht in gewisser Hinsicht der partikulären Lösung (426) der Gleichungen für die elektromagnetischen Schwingungen in einem evakuierten Hohlraum, und wie dort die Gesamtheit der Perioden das optische Spektrum darstellt, so bildet sie hier das mechanische oder elastische Spektrum. Doch besteht ein wesentlicher Unterschied darin, daß im optischen Spektrum unendlich viele Schwingungsperioden, im elastischen dagegen nur $3N$ Schwingungsperioden vorhanden sind.

Irgendein Elementargebiet des Phasenraumes der $3N$ Atome wird gebildet durch eine gewisse Kombination der Elementargebiete der $3N$ Oszillatoren, also auch:

$$E_n = \varepsilon_p' + \varepsilon_q'' + \varepsilon_r''' + \cdots, \tag{447}$$

wo die ganzen Zahlen $p, q, r, \ldots$ voneinander unabhängig sind, und die Zustandssumme in (433) nimmt den Wert an:

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_p' + \varepsilon_q'' + \varepsilon_r''' + \cdots}{kT}},$$

wofür man auch schreiben kann:

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_p'}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_q''}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_r'''}{kT}} \cdots \tag{448}$$

Die Summation ist für jeden der $3N$ Oszillatoren über alle seine Elementargebiete, von 0 bis ∞, zu erstrecken.

Doch ist hier noch eine wichtige Bemerkung zu machen. In der Natur schwingen die Atome gar nicht alle um feste Gleichgewichtslagen, sondern es gibt sicherlich auch einige, wenn auch nur verhältnismäßig wenige unter ihnen, welche, ohne eine Gleichgewichtslage zu besitzen, sich in merklich fortschreitender Bewegung befinden. Dies folgt schon aus der Tatsache, daß jeder feste Körper in einen angrenzenden Raum einen Dampf aussendet. Diese sozusagen vagabundierenden Atome werden nun aber nicht immer die nämlichen sein, sondern es wird ein gewisser fortwährender Austausch zwischen ihnen und den seßhaften Atomen stattfinden. Eine Folge hiervon ist, daß nach längerer Zeit die Atome des Körpers teilweise oder sämtlich

ihre Gleichgewichtslagen gewechselt haben können und daß daher der Phasenraum in Wirklichkeit viel größer ist als oben angenommen wurde, nämlich so viel mal größer, als die N Atome miteinander permutiert werden können, also $N!$ mal. Danach wäre die Zustandssumme (448) noch mit $N!$ zu multiplizieren, damit sie auch wirklich alle möglichen physikalischen Zustände umfaßt. Indessen ist unschwer einzusehen, daß der Einfluß des geschilderten Umstandes: der Austauschmöglichkeit der Gleichgewichtslagen, im vorliegenden Fall gerade kompensiert wird durch den entgegengesetzten Einfluß des anderen Umstands, daß alle Atome gleichartig sind. Denn eine neue Permutation der N Atome bedingt keineswegs einen neuen physikalischen Zustand, sie ist vielmehr durch kein physikalisches Kennzeichen von anderen Permutationen zu unterscheiden und liefert daher auch keinen neuen Punkt im Phasenraum. Daher tritt zu der Multiplikation der Zustandssumme mit $N!$ die Division mit $N!$ hinzu, und es resultiert schließlich der unveränderte Ausdruck (448) der Zustandssumme.

Man könnte versucht sein, diese ganze Zwischenbetrachtung, da sie zu gar keiner Änderung der berechneten Werte Veranlassung gibt, für überflüssig zu halten. Daß sie es nicht ist, beweist die Anwendung der Theorie auf den Fall teilweise ungleichartiger Atome, der im § 186 behandelt werden wird.

Zur Ausführung der Summationen in (448) setzen wir für den ersten Oszillator nach (223a):

$$\varepsilon_p' = p \cdot \nu' h + \varepsilon_0', \qquad (449)$$

indem wir hier zur Wahrung der Allgemeinheit den Wert der Nullpunktsenergie ε_0' ganz offen lassen; entsprechend verfahren wir bei allen anderen Oszillatoren und erhalten dann für die Zustandssumme das Produkt:

$$e^{-\frac{\varepsilon_0' + \varepsilon_0'' + \varepsilon_0''' + \cdots}{kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu'}{kT}}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu''}{kT}}} \cdots, \qquad (450)$$

folglich nach (433) für die freie Energie, wenn wir noch die Nullpunktsenergie des Körpers einführen:

$$\varepsilon_0' + \varepsilon_0'' + \varepsilon_0''' + \cdots = E_0, \qquad (451)$$

$$F = E_0 + kT \cdot \sum \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu'}{kT}}\right). \qquad (452)$$

Hier ist die Summation über alle $3N$ ideale Oszillatoren, also über alle Schwingungszahlen ν', ν'', ν''', ... des elastischen Spektrums zu erstrecken.

Wenn wir die Anzahl derjenigen Oszillatoren, deren Schwingungszahlen in dem Intervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, mit $f(\nu) \cdot d\nu$ bezeichnen, wobei also:

$$\int_0^\infty f(\nu)\, d\nu = 3N, \tag{453}$$

so wird:

$$F = E_0 + kT \cdot \int_0^\infty f(\nu) \cdot \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) d\nu. \tag{454}$$

Jetzt handelt es sich nur noch um die Bestimmung der Funktion $f(\nu)$. Solange ν einigermaßen klein ist, also für lange Wellen, wird man einen angenäherten Wert für $f(\nu)$ erhalten, wenn man in dem Körper die Materie als stetig angeordnet voraussetzt, und durch diese Annahme läßt sich ein Näherungswert für die gesuchte Anzahl aus dem Vergleich mit dem früher behandelten optischen Spektrum herleiten. Wir fanden nämlich im § 177 für die elektromagnetischen Schwingungen in einem evakuierten Hohlraum vom Volumen V als Zahl der dem Spektralgebiet zwischen ν und $\nu + d\nu$ angehörigen idealen geradlinigen Oszillatoren den Ausdruck (428):

$$\frac{8\pi V \nu^2\, d\nu}{c^3}. \tag{455}$$

Ziehen wir in Betracht, daß im optischen Spektrum nur Transversalschwingungen, im elastischen dagegen außerdem auch Longitudinalschwingungen vorhanden sind, und ferner, daß die Zahl der letzteren für jede Fortpflanzungsrichtung halb so groß ist als die Zahl der ersteren, so erhellt, daß in dem hier vorliegenden Falle die Zahl (455) noch um die Hälfte zu vergrößern ist, so daß wir

$$\frac{12\pi V \nu^2\, d\nu}{q^3} = f(\nu)\, d\nu \tag{456}$$

als die Anzahl der idealen Oszillatoren erhalten, deren Schwingungszahlen zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, wo q einen gewissen

mittleren Wert für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen in der Substanz des Körpers bezeichnet.[1]

Für größere Werte von ν wird natürlich (456) ungültig, da die Funktion $f(\nu)$ wegen (453) mit wachsendem ν rasch gegen Null konvergieren muß. Man gewinnt aber nach einem von P. Debye[2]) eingeführten Verfahren einen sehr guten Näherungswert, wenn man die Formel (456) bis zu einer gewissen Schwingungszahl ν_1 als genau gültig betrachtet, also

$$\left.\begin{array}{lll} \text{für} & \nu < \nu_1 & f(\nu) = \dfrac{12\pi V \nu^2}{q^3} \\ \text{dagegen für} & \nu > \nu_1 & f(\nu) = 0 \end{array}\right\} \qquad (457)$$

setzt. Diese Annahme empfiehlt sich von vornherein deshalb, weil für tiefe Temperaturen die höheren Schwingungszahlen überhaupt keinen Einfluß auf den Wert des Integrals in (454) haben, während für hohe Temperaturen wegen des Satzes der Gleichverteilung der Energie nur die Gesamtzahl, nicht aber die Art der Freiheitsgrade wesentlich ist und es daher hier auf die Form von $f(\nu)$ gar nicht ankommt.

Zur Bestimmung der Grenzzahl ν_1 dient die Bedingung (453), aus welcher sich ergibt:

$$\int_0^{\nu_1} \frac{12\pi V \nu^2}{q^3} \cdot d\nu = 3N,$$

folglich:

$$\nu_1 = q \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}. \qquad (458)$$

Dieser Wert als obere Grenze des Integrals in (454) eingesetzt ergibt, wenn man als Integrationsvariable einführt:

$$x = \frac{h\nu}{kT},$$

und noch zur Abkürzung setzt:

$$\Theta = \frac{h\nu_1}{k} = \frac{hq}{k} \cdot \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}, \qquad (459)$$

---

[1] Die genaue Beziehung ist: $\frac{3}{q^3} = \frac{2}{q_t^3} + \frac{1}{q_l^3}$, wenn q_t und q_l die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten für transversale und longitudinale Wellen bezeichnen. Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. 39, p. 837, 1912.

[2] P. Debye, l. c. p. 792.

den Ausdruck der freien Energie des Körpers:

$$(460) \qquad F = E_0 + \frac{9\,N k\,T^4}{\Theta^3} \cdot \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 \log(1 - e^{-x})\,d\,x,$$

und daraus nach (192) die Entropie S, nach (191) die Energie E, und nach (204) den Druck p als Funktion der Temperatur T und des Volumens V. Bei der Berechnung von p ist zu beachten, daß nicht nur Θ, sondern auch E_0 vom Volumen V abhängt.[1]

§ 185. Für hohe Temperaturen ($T >> \Theta$) kommen nur kleine Werte der Integrationsvariabeln x in Betracht. Daher kann man in dem Integral setzen:

$$\log(1 - e^{-x}) = \log x$$

und erhält durch Ausführung der Integration als freie Energie:

$$(461) \qquad F = E_0 - 3\,N k\,T \log \frac{e^{1/3}\,T}{\Theta},$$

als Entropie:

$$(462) \qquad S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 3\,N k \log \frac{e^{4/3}\,T}{\Theta},$$

und als Energie:

$$(463) \qquad E = F + T S = E_0 + 3 N k\,T,$$

woraus die dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprechende Atomwärme eines festen Körpers:

$$(464) \qquad c_v = \frac{1}{N}\,\frac{\partial E}{\partial T} = 3\,k$$

hervorgeht, gerade doppelt so groß als die in (212) berechnete Atomwärme eines Gases.

Für tiefe Temperaturen ($T << \Theta$) wird die obere Grenze des Integrals in (460) unendlich groß, und es ergibt sich durch partielle Integration:

$$\int\limits_0^{\infty} x^2 \log(1 - e^{-x})\,d\,x = -\tfrac{1}{3}\int\limits_0^{\infty} \frac{x^3\,d\,x}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45}.$$

Daher die freie Energie:

$$(465) \qquad F = E_0 - \frac{\pi^4\,N k\,T^4}{5\,\Theta^3},$$

[1] Vgl P. Debye, Zustandsgleichung und Quantenhypothese. Wolfskehl-Vorträge Göttingen 1914, Gl. (25). Leipzig, B. G. Teubner.

und die Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{4\pi^4 N k T^3}{5\,\Theta^3}. \tag{466}$$

Diese Beziehung entspricht dem NERNSTschen Wärmetheorem[1], nach welchem die Entropie eines jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers mit unbegrenzt abnehmender Temperatur unbegrenzt abnimmt.

Für die Energie ergibt sich:

$$E = F + TS = E_0 + \frac{3\pi^4 N k T^4}{5\,\Theta^3}, \tag{467}$$

und daraus folgt das DEBYEsche Gesetz der Atomwärme:

$$c_v = \frac{1}{N}\cdot\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{12\pi^4 k T^3}{5\,\Theta^3}, \tag{468}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Messungen von A. EUCKEN u. a.

§ 185a. Doch ist es von Wichtigkeit, hier zu bemerken, daß alle diese für tiefe Temperaturen abgeleiteten Beziehungen einer Einschränkung von grundsätzlicher Bedeutung unterworfen sind. Wir haben nämlich im vorigen Paragraphen bei der Berechnung der freien Energie die Zustandssumme (452) durch ein Zustandsintegral ersetzt. Dies ist aber nur dann zulässig, wenn je zwei aufeinanderfolgende Glieder der Summe sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden, wenn also für je zwei benachbarte Oszillatoren mit den Schwingungszahlen ν' und ν'' die Größenbeziehung gilt:

$$\frac{h(\nu'' - \nu')}{kT} << 1. \tag{469}$$

Nun sind im akustischen Spektrum eines Körpers vom Volumen V die kleinsten Schwingungszahlen, welche ja bei den tiefsten Temperaturen allein maßgebend sind, von der Größenordnung $\frac{q}{\sqrt[3]{V}}$, folglich geht die Bedingung (469) über in:

$$\frac{hq}{kT\sqrt[3]{V}} << 1,$$

oder mit Einführung der Konstanten Θ aus (459):

$$T >> \frac{\Theta}{\sqrt[3]{N}}. \tag{470}$$

[1] W. NERNST, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Klasse, 1906, Heft I; Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. v. 20. Dez. 1906.

Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, verlieren alle für tiefe Temperaturen abgeleiteten Formeln ihre Gültigkeit. Der allgemeine Ausdruck (433) behält zwar natürlich seine Bedeutung vollkommen bei, aber die thermodynamischen Funktionen: freie Energie, Entropie, Energie sind dann nicht mehr der Atomzahl N des Körpers proportional, so daß auch die spezifische Wärme keinen Sinn mehr hat. Mit andern Worten: die Temperaturgebiete, welche der Bedingung (470) nicht genügen, liegen außerhalb des Bereichs der eigentlichen Thermodynamik. In einem solchen Temperaturgebiet verhält sich der Körper wie ein System von so wenig Freiheitsgraden, daß für ihn der zweite Hauptsatz der Thermodynamik keine Bedeutung mehr besitzt (vgl. oben § 180). Wir sehen also, daß die Zahl der Freiheitsgrade, die ein Körper mindestens haben muß, damit man von seinem thermischen Zustand in einem bestimmten Sinne reden kann, von seiner Temperatur abhängt. Mag ein Körper noch so viele Freiheitsgrade besitzen, es existiert für seine Temperatur immer eine gewisse direkt angebbare Größenordnung, auf welche sie nicht herabsinken darf, ohne daß die Gesetze der Thermodynamik ihre Gültigkeit verlieren.[1] Durch diesen Satz wird allen thermodynamischen Betrachtungen, welche eine unbegrenzte Abkühlung eines Körpers zur Voraussetzung haben, also namentlich auch allen auf die Benutzung des absoluten Nullpunktes der Temperatur basierten Gedankenexperimenten, prinzipiell die Beweiskraft entzogen. Es ist ein weitverbreiteter, durch das Nernstsche Wärmetheorem scheinbar gestützter Irrtum, zu glauben, daß in der unmittelbaren Nähe des Nullpunkts der absoluten Temperatur die thermodynamischen Verhältnisse einfacher werden. Das gerade Gegenteil ist der Fall. Bei derartigen extrem tiefen Temperaturen versagt vielmehr die gewöhnliche thermodynamische Methode vollständig und muß durch die allgemeine statistische Betrachtungsweise ersetzt werden.

Es versteht sich, daß durch die hier zur Geltung gebrachte Einschränkung zugleich mit der Anwendbarkeit des Entropieprinzips auch diejenige des Debyeschen Gesetzes betroffen wird. Ja es könnte auf den ersten Blick den Anschein haben, als ob sehr kleine Werte des Entropieausdrucks (466) überhaupt aus-

[1] So ist z. B. für 1 mg Silber $\Theta = 215$, $N = 5{,}6 \cdot 10^{18}$, folglich nach (470) die charakteristische Größenordnung der Temperatur $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ ° C.

geschlossen seien, da doch nach der Bedingung (470) die Größe $\frac{NT^3}{\Theta^3}$ eine große Zahl ist. Indessen ist leicht zu sehen, daß hier eine Kompensation stattfindet durch die Kleinheit des Faktors k. Dieselbe bewirkt nämlich, daß das Produkt kN, welches ja gleich ist dem Produkt der absoluten Gaskonstanten (im kalorischen Maße etwa gleich 2) und der Anzahl der im Körper enthaltenen gr. Atome, als eine endliche Größe zu betrachten ist, während der Quotient $\frac{T}{\Theta}$ praktisch beliebig klein werden kann. Insofern ist also der Entropie des Körpers in der Tat keine endliche untere Grenze vorgeschrieben, und die oben angegebene Fassung des Debyeschen Gesetzes bleibt wenigstens praktisch zu Recht bestehen. Die Erklärung für das eigentümliche Verhalten der Entropie bei tiefen Temperaturen liegt natürlich in dem Umstand, daß die in der Fundamentalgleichung (164) auftretende thermodynamische Wahrscheinlichkeit W durch eine große Zahl definiert wird (§ 123). Daher bedeutet in der Thermodynamik eine unbegrenzte Abnahme der Entropie nicht etwa, daß W sich unbegrenzt dem Werte 1 nähert, sondern nur, daß W auf eine endliche Größenordnung herabsinkt.

§ 186. Wenn der betrachtete feste Körper chemisch inhomogen ist, also etwa aus $N_1, N_2, N_3, \ldots$ Atomen verschiedener Gattungen besteht, welche zusammen die Gesamtzahl

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots \quad (471)$$

bilden, so läßt sich zur Berechnung seiner freien Energie Schritt für Schritt der nämliche Weg einschlagen, der im § 184 für einen chemisch homogenen Körper zum Ausdruck (460) geführt hat. Nur an einer einzigen Stelle tritt eine wesentliche Modifikation ein. Wie wir nämlich schon im Anschluß an die Gleichung (448) bemerkten, sind zu der durch jene Gleichung dargestellten Summe alle diejenigen entsprechend gebauten Summen zu addieren, welche aus ihr durch Vertauschung der Gleichgewichtslagen je zweier Atome entstehen, und nur weil dort alle Atome als gleichartig angenommen waren, fiel die dadurch bedingte Korrektur des Ausdrucks fort. Wenn aber die Atome zum Teil ungleichartig sind, so bedeutet ein Platzwechsel zweier verschiedenartiger Atome jedesmal einen neuen Punkt im Phasenraum des Körpers, und dadurch wird ein neuer Beitrag zur Zustandssumme bedingt.

Da dieser Beitrag aber, wenigstens in der ungeheuren Mehrzahl aller Fälle, ebensogroß ist wie die Summe (448) selber, so kommt die anzubringende Korrektur einfach darauf hinaus, daß die Zustandssumme (448) mit der Anzahl der möglichen verschiedenartigen Permutationen aller N Atome:

$$\frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots}$$

oder nach dem STIRLINGschen Satz (171) mit

$$(472)\qquad \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1}\cdot\left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2}\cdot\left(\frac{N}{N_3}\right)^{N_3}\ldots=\left(\frac{1}{c_1}\right)^{N_1}\cdot\left(\frac{1}{c_2}\right)^{N_2}\cdot\left(\frac{1}{c_3}\right)^{N_3}\ldots$$

multipliziert wird, wobei die Konzentrationen $c_1, c_2, c_3, \ldots$ der einzelnen Atomarten der Bedingung genügen:

$$c_1+c_2+c_3+\ldots=1\,.$$

Die Ausführung dieser Operation führt dann für die freie Energie der betrachteten festen Lösung auf den der Gleichung (460) entsprechenden Ausdruck:

$$(473)\qquad F=E_0+\frac{9\,N k\,T^4}{\Theta^3}\int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2\log(1-e^{-x})\,d\,x+k\,T\sum N_1\log c_1\,,$$

aus dem dann die Werte der übrigen thermodynamischen Funktionen wieder unmittelbar durch Differentiation hervorgehen.

Demzufolge erhält die Entropie S der Lösung gegenüber der Entropie eines chemisch homogenen Körpers das Zusatzglied:

$$(474)\qquad -k\sum N_1\log c_1\,,$$

während dagegen die Energie $E=F+TS$ und mit ihr die spezifische Wärme die nämliche bleibt. Mit abnehmender Temperatur nimmt also die Entropie der Lösung nicht unbegrenzt ab, sondern sie nähert sich unbegrenzt dem endlichen Wert (474).

Selbstverständlich gelten diese Sätze nur unter der einschränkenden Voraussetzung (470) über die Größenordnung der Temperatur T. Läßt man dieselbe fallen, so führt die allgemeine Beziehung (433) zum Werte $S=0$ für $T=0$.[1] Dann verliert aber die Entropie die Eigenschaft, eine homogene Funktion ersten Grades der Atomzahlen $N_1, N_2, N_3, \ldots$ zu sein, und der

[1] O. STERN, Ann. d. Phys. 49, p. 323, 1916.

Zustand fällt nicht mehr in das Gebiet der Thermodynamik. (Vgl. § 185a.)

§ 187. Die Kenntnis der absoluten Entropie eines Körpers gestattet die vollständige Angabe der Bedingungen seines thermischen und chemischen Gleichgewichts in Berührung mit anderen Substanzen, während die allgemeine Thermodynamik in der Gleichgewichtsformel stets noch eine additive Konstante unbestimmt lassen muß. Machen wir als Beispiel eine Anwendung auf das Gleichgewicht eines einatomigen Dampfes in Berührung mit seinem Kondensat.

Die Gleichgewichtsformel lautet:[1]

$$F' - F = p(V - V'), \tag{475}$$

wobei die gestrichelten Größen sich auf das Kondensat beziehen mögen.

Wir wollen nun die Temperatur so tief annehmen, daß in der letzten Gleichung alle diejenigen Glieder vernachlässigt werden können, die klein sind gegen die erste Potenz von T. Daher dividieren wir (475) durch T und behalten nur diejenigen Glieder bei, die für $T = 0$ groß werden oder endlich bleiben. Dann ergibt sich, mit Substitution von (440):

$$k N \log \left\{ \frac{e V}{h^3 N} (2 \pi m k T)^{3/2} \right\} - \frac{N \varepsilon_0 - F'}{T} = \frac{p}{T}(V - V').$$

Setzen wir hier für V seinen Wert $\frac{k N T}{p}$ nach (204), dividieren die ganze Gleichung durch N und beachten, daß, da nach (465) F' sich auf die Nullpunktsenergie des Kondensats reduziert, die Differenz $\varepsilon_0 - \frac{F'}{N}$ die Verdampfungswärme λ_0 eines Atoms beim Nullpunkt der Temperatur darstellt, während das Glied mit V' gegen das mit V ganz zu vernachlässigen ist, so erhalten wir:

$$k \log \left\{ \frac{e k T}{h^3 p} (2 \pi m k T)^{3/2} \right\} - \frac{\lambda_0}{T} = k$$

oder, wenn wir nun p, den Druck des gesättigten Dampfes, als Funktion der Temperatur T darstellen:

$$\log p = - \frac{\lambda_0}{k T} + \log \left\{ \left(\frac{2 \pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k T)^{5/2} \right\}. \tag{476}$$

[1] Vgl. z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, § 173.

Auf gr. Atome bezogen haben wir für die Masse eines Atoms nach (207):

$$M = \frac{R}{k} m \tag{477}$$

und für die Verdampfungswärme in Kalorien nach (210):

$$r_0 = \frac{R}{k} \cdot \frac{\lambda_0}{A}, \tag{478}$$

folglich in dekadischen Logarithmen, wenn der Druck in Atmosphären gemessen, also 1013250 p statt p gesetzt wird:

$$\overset{10}{\log} p = -\frac{A}{R} \overset{10}{\log} e \cdot \frac{r_0}{T} + \frac{5}{2} \overset{10}{\log} T + \frac{3}{2} \overset{10}{\log} M + \overset{10}{\log} \left\{ \left(\frac{2\pi}{h^2 R} \right)^{3/2} \cdot \frac{k^4}{1013250} \right\}. \tag{479}$$

Die Ausrechnung ergibt mit den Werten von A in (210), R in (206), k und h in (389):

$$\overset{10}{\log} p = -0{,}219 \cdot \frac{r_0}{T} + 2{,}5 \cdot \overset{10}{\log} T + 1{,}5 \overset{10}{\log} M - 1{,}59. \tag{480}$$

Diese Formel stimmt mit den Messungsergebnissen für den Druck des gesättigten Dampfes von Quecksilber, Argon, Wasserstoff überein[1] und bildet dadurch eine der merkwürdigsten Bestätigungen der auf einem ganz entlegenen Gebiete entsprungenen Quantentheorie. Bei ihrer Anwendung ist zu beachten, daß der Zahlenwert der additiven Konstanten rechts von den Einheiten für Druck, Temperatur und Atomgewicht abhängt.

Ferner mag auch die Bemerkung von Interesse sein, daß, da die Konstanten k und h in (479) nur in der Verbindung $\frac{k^4}{h^3}$ auftreten, das Dampfdruckgesetz nur eine einzige Strahlungskonstante, nämlich diejenige des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes der Gesamtstrahlung enthält, wie ein Blick auf (384) lehrt. Dies hängt natürlich damit zusammen, daß der Dampf, und ebenso das Kondensat, sich mit der schwarzen Strahlung von der nämlichen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, und daß beim Austausch von Energie zwischen Materie und Strahlung keine Wellenlänge vor der anderen bevorzugt wird. Jede Messung des Druckes eines gesättigten Dampfes ist

[1] W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle a. S. 1918, S. 152.

also zugleich eine Messung der Strahlungskonstanten σ, und umgekehrt, und zwar gilt nach (384) die Beziehung:

$$\log p = -\frac{A}{R} \cdot \frac{r_0}{T} + \frac{5}{2} \log T + \frac{3}{2} \log M + \log \left\{ \left(\frac{2}{\pi^7 R^3} \right)^{1/2} 15 c^2 \sigma \right\}. \quad (481)$$

§ 188. Zusammenfassend können wir sagen, daß die Berechnung der absoluten Entropie irgendeines Körpers durch die Gleichung (433) zurückgeführt erscheint auf die Bestimmung der Energie des Körpers in allen verschiedenen Elementargebieten seines Phasenraums. Ausgenommen von der Gültigkeit dieser Beziehung bleiben jedoch alle Fälle der sogenannten „Entartung" oder der „kohärenten Freiheitsgrade"; das sind solche Fälle, in denen die Elementargebiete in der Weise ausarten, daß mehrere Elementargebiete in ein einziges verschmelzen. Dann entspricht einem bestimmten Elementargebiet nicht eine bestimmte Kombination der Ordnungszahlen $n, n', n'', \ldots$ der verschiedenen Freiheitsgrade, sondern die Freiheitsgrade können bis zu einem gewissen Grad ihre Ordnungszahlen gegenseitig verändern, ohne daß daraus ein neues Elementargebiet entsteht. Infolgedessen werden dann die Elementargebiete nicht mehr alle gleichgroß sein, und besitzen daher verschiedene Wahrscheinlichkeiten a priori. In den Gebieten hoher Ordnungszahlen, wo die Elementargebiete als unendlich klein angesehen werden können, wie bei idealen Gasen, spielt die Entartung keine Rolle, da hier benachbarte Elementargebiete nahezu die nämliche Energie besitzen und es daher nicht darauf ankommt, ob man in dem Zustandsintegral mehrere benachbarte Elementargebiete in ein einziges zusammenfaßt. Daher sind alle in dem vorliegenden Kapitel ausgeführten Berechnungen unabhängig von einer Voraussetzung über kohärente Freiheitsgrade. Im allgemeinen spielt jedoch die Frage nach der Entartung für die Berechnung der Entropie materieller Körper eine wesentliche Rolle und ist bis jetzt wohl noch nicht als vollkommen geklärt anzusehen. Da sie für die Wärmestrahlung keine unmittelbare Bedeutung besitzt, so brauchen wir hier nicht mehr näher auf sie einzugehen.
